

Darstellung und Untersuchung p-substituierter
Triphenyl-cyclopropenyl-Kationen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Manfred Brockt
aus Potsdam

1969

Druck:

ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V

DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE

1 Berlin 33, Garystr. 45

Darstellung und Untersuchung p-substituierter
Triphenyl-cyclopropenylum-Kationen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Manfred Brockt
aus Potsdam



Gutachter: Professor Dr. W. Broser
Professor Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung: 31.7.1969

Tag der Promotion:

1. DEZ. 1969

Inhaltsübersicht

	Seite
1 Einleitung	5
2 Problemstellung	7
3 Synthese der Triphenyl-cyclopropenyl- Verbindungen	10
3.1 Uebersicht	10
3.2 Die Carbenkomponente	14
3.3 Die Tolankomponente	17
3.4 Durchführung der Synthesen	22
4 Eigenschaften der dargestellten Verbin- dungen	29
4.1 Spektren	29
4.11 Ultrarotspektren	29
4.12 Kernresonanzspektren	33
4.13 Elektronenspektren	37
4.2 Die Stabilität der Triphenyl-cyclopropen- ylium-Kationen	48
4.21 Spektrophotometrische pK-Wert-Bestimmungen	50
4.22 Potentiometrische pK-Wert-Bestimmungen	53
4.3 Di-(p-hydroxyphenyl)-chino-cyclopropen	56
5 Diskussion der Ergebnisse auf der Grundlage der HÜCKEL-Methode	62
6 Experimenteller Teil	71
7 Zusammenfassung	89
8 Literaturverzeichnis	91

Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Einleitung

Die "Geschichte" des Cyclopropenyl-Kations beginnt im Jahre 1931. Damals veröffentlichte E. HÜCKEL in der "Zeitschrift für Physik" die inzwischen klassisch gewordenen "Quantentheoretischen Beiträge zum Benzolproblem" (1). Seine dort ausgesprochene Schlußfolgerung, die er aus der Weiterentwicklung der BLOCHschen Theorie über das Verhalten von Elektronen im Kristallgitter zog (2), nämlich, daß cyclische Systeme mit "abgeschlossenen Elektronengruppen" sich durch besondere Stabilität auszeichnen, darf als erster indirekter Hinweis auf die Existenz des Cyclopropenyl-Kations angesehen werden. Denn als "abgeschlossene Elektronengruppen" stellte HÜCKEL solche mit 2, 2 + 4 und 2 + 4 + 4 Elektronen "zweiter Art" heraus. Diese Tatsache ist heute als $(2 + 4n)\pi$ -Regel jedem Chemiker bekannt. Während er später über das damals noch unbekannte Cycloheptatrienyl-Kation eine Prognose wagte (3), darf man aus seinen Äußerungen entnehmen, daß er das homologe Dreiringssystem mit zwei π -Elektronen wegen seiner hohen Ringspannung zumindest für sehr instabil hielt.

Anfang der fünfziger Jahre schien die Zeit jedoch auch für eine experimentelle Bearbeitung des Problems reif zu sein. Seit längerer Zeit wußte man, daß Cyclopropen trotz seiner hohen Baeyer-Spannung existenzfähig war. Dann ergab eine von J.D. ROBERTS u. Mitarbeitern (4) vorgenommene Berechnung nach der LCAO-Methode, daß das Cyclopropenyl-Kation durch eine Delokalisierungsenergie von 2 B stabilisiert sein mußte. Schließlich war die Tatsache, daß es W.v.E. DOERING und L.H. KNOX (5) kurz danach gelang, die aromatischen Eigenschaften des Cycloheptatrienyl-Kations und seine Stabilität zu beweisen, eine starke Stütze der lange Zeit vorher gemachten Aussagen HÜCKELS.

R. BRESLOW tat dann 1957 den entscheidenden Schritt (6): Aus Diphenylacetylen und Phenyl diazo-acetonitril erhielt er nach einigen Stufen das Triphenyl-cyclopropenyl-Kation, das sich als durchaus stabil erwies und so die Gültigkeit

der $(2+4n)\pi$ -Regel erstmals auch für den Fall $n = 0$ belegte.

In den folgenden Jahren ist das Gebiet, vor allem durch weitere glänzende Untersuchungen R. BRESLOWS, eingehend erforscht worden. Mit der Synthese des Stammkörpers $C_3H_3^+$ (als Hexachloroantimonat) ist hier ein gewisser Höhepunkt erreicht worden (7). Es besteht heute kein Zweifel mehr, daß man das Cyclopropenylum-Kation als "aromatisches System" ansehen darf. Genau wie beim Benzol sind alle C-C-Abstände im Rahmen der Meßgenauigkeit von gleicher Größe, nämlich $1.37 \text{ \AA}$, wie sich durch eine von M. SUNDARALINGAM und L.H. JENSEN (8) durchgeführte Röntgenstrukturanalyse am TPC-Perchlorat erwies. Protonen am Cyclopropenylum-Ring zeigen im Kernresonanzspektrum gegenüber den olefinischen H-Atomen des Cyclopropens (9) eine paramagnetische Verschiebung. Diese Tatsache beweist nach W.G. SCHNEIDER und Mitarbeitern (10) das Vorhandensein eines Ringstromes und damit Aromatizität.

2. Problemstellung

Obwohl bereits eine Reihe grundlegender Arbeiten über den aromatischen Dreiring vorliegen, bleibt die Darstellung und Untersuchung weiterer Cyclopropenylium-Verbindungen ein reizvolles und besonders für die theoretische organische Chemie interessantes Gebiet.

Da schon der Nachweis des Cyclopropenylium-Kations einen Erfolg von E. HÜCKELS Theorie dokumentierte, war es naheliegend, nach der geglückten Isolierung seine Eigenschaften unter dem Blickwinkel der Molecular-Orbital-Theorie zu untersuchen. R. BRESLOW und H.W. CHANG hatten hierzu die Reihe der p-methoxysubstituierten Triphenyl-cyclopropenylium-Kationen herangezogen (11). Sie korrelierten die mit Hilfe der HÜCKELschen Molecular-Orbital-(HMO)-Berechnungen gefundenen Delokalisierungsenergien mit den experimentell bestimmten pK-Werten, die ein Maß für die relative Beständigkeit der Kationen darstellen.

Es war von Interesse, ob die von R. BRESLOW und H.W. CHANG an dem beschränkten experimentellen Material gefundenen Ergebnisse sich bei Einbeziehung anderer substituierter Triphenyl-cyclopropenylium-Verbindungen (TPC-Verbindungen) verallgemeinern ließen.

Zu Beginn dieser Arbeit waren außer den erwähnten nur drei weitere p-substituierte TPC-Kationen bekannt, die als Untersuchungsmaterial dienen konnten. Es waren dies das von A.S. KENDE (12) beschriebene 1-(p-Hydroxyphenyl)-2.3-diphenyl-cyclopropenylium-bromid und dessen Benzyläther, der als Synthesestufe gebraucht worden war, sowie das von B. FÖHLISCH und P. BÜRGLE (13) dargestellte 1-(p-N,N-Dimethylaminophenyl)-2.3-diphenyl-cyclopropenylium-tetrafluorborat.

Es ergab sich also zunächst die Aufgabe, eine Anzahl von p-substituierten TPC-Kationen zu synthetisieren. Um ein klares Bild über induktive und mesomere Effekte zu gewinnen, war es wünschenswert, sowohl Elektronendonatoren als auch Elektronenacceptoren als Substituenten einzusetzen. Die Skala der

HAMMETTschen σ -Werte sollte möglichst weit überstrichen werden.

Von besonderer Bedeutung sind dabei die Reihen der p-hydroxy- und der p-dimethylamino-substituierten TPC-Verbindungen. Bei beiden ergeben sich interessante Analogien zu seit langem bekannten Triphenylmethan-Farbstoffen wie Aurin, Malachitgrün und Kristallviolett. Einige von diesen sind im Hinblick auf Prototropiegleichgewichte im Arbeitskreis von W. BROSER (14) eingehend untersucht worden. TPC-Kationen unterscheiden sich durch die eigentümlichen Bindungsverhältnisse im Dreiring und die geringere Verdrillung der Phenylgruppen ($\alpha = 13.6^\circ$ gegenüber $\alpha = 31.8^\circ$ im Triphenylmethyl-Kation (8,15) vom Triphenylmethyl-System¹). Ein vergleichendes Studium der Eigenschaften beider Reihen könnte Aufschlüsse über die Auswirkungen beider Faktoren geben.

Querverbindungen bestehen weiter zu den vinylogenen Tropylium-Kationen. Hier liegen bereits Untersuchungen von C. JUTZ und F. VOITHENLEITNER (16) vor, die sich direkt mit entsprechenden Messungen in der Cyclopropenylium-Reihe vergleichen ließen.

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß die hydroxy-substituierten TPC-Verbindungen eventuell in Chino-cyclopropen- bzw. Trimethylen-cyclopropan-Derivate (Radialene) übergeführt werden können, für die es in der Triphenyl-methyl-Reihe kein Analogon gibt. Die allgemein bei der Oxydation von Phenolen auftretenden radikalischen Zwischenstufen könnten hier wegen des ausgedehnten Konjugationssystems recht stabil sein und darum geeignete Studienobjekte für die ESR-Spektroskopie darstellen. Auch die Möglichkeit der Bildung von Chinhydron-artigen Komplexen ist ins Auge zu fassen.

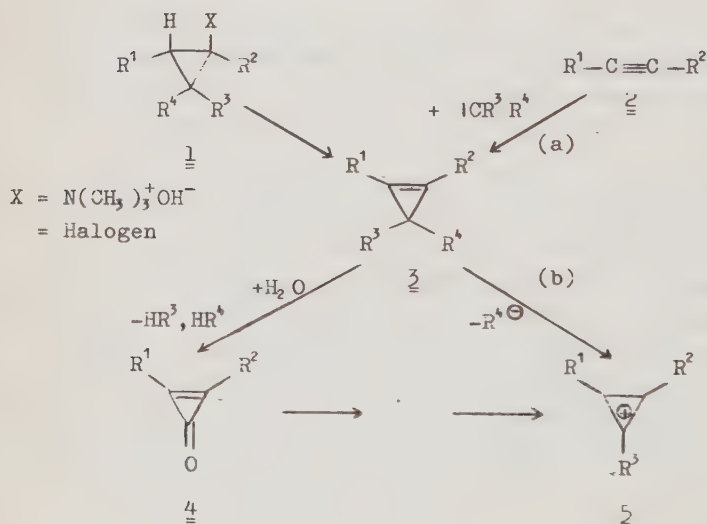
¹) Die beiden Winkelgrößen folgen aus Röntgenstrukturanalysen der Perchlorate. Diese α -Werte sind sicher verschieden von den sich in der Lösung einstellenden Winkeln, sie dürften aber dennoch zum Vergleich der unterschiedlichen sterischen Hinderung herangezogen werden können.

Die eingangs gestellte Aufgabe, in der Reihe der p-substituierten TPC-Kationen weitere Vertreter darzustellen und zu charakterisieren, scheint hiernach hinlänglich begründet zu sein.

3. Synthese der Triphenyl-cyclopropenylium-Verbindungen

3.1 Uebersicht

Alle bisher bekannt gewordenen Synthesen von Cyclopropenylium-Kationen laufen über Cyclopropene (3) als Zwischenprodukte. Letztere erhält man einmal durch Eliminierungsreaktionen aus gesättigten Dreiringverbindungen (1). Eine besondere Bedeutung kommt hierbei dem Pentachloro-cyclopropan zu, das in konzentrierter Alkalilauge in Tetrachloro-cyclopropan übergeht (17). Diese Verbindung ist Ausgangsmaterial für viele interessante Synthesen auf dem Cyclopropenylium- und Cyclopropengebiet geworden.



Den zweiten - und universelleren - Zugang zu Cyclopropenen eröffneten die Carbene, ohne die der rasche Aufschwung der Chemie des aromatischen Dreiringes kaum vorstellbar ist.

Auch das erwähnte Pentachloro-cyclopropan ist übrigens durch eine Carbenreaktion gewonnen worden.

Die ersten Versuche, Carbene an die Dreifachbindung von Acetylenen (2) zu addieren, gelangen 1956 I.A. DYAKONOV und M.I. KOMENDANTOV (18). Da die Substituenten sowohl am Carben als auch am Acetylen in weiten Grenzen variiert werden können, hat die Methode einen weiten Anwendungsbereich¹⁾.

Den auf die eine oder andere Weise gewonnenen Cyclopropenen (3) kann durch geeignete Reagenzien ein Substituent entzogen werden, wobei sich das Cyclopropenylium-Kation (5) bildet. Man kann aber auch 3 hydrolysieren und die so erhaltenen Cyclopropenone (4) zu 5 umsetzen (z.B. durch GRIGNARD-Reaktion).

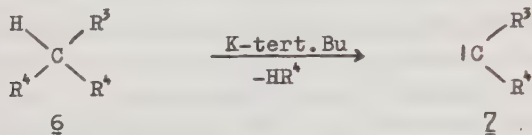
Obwohl wir alle in dem obigen Schema dargestellten Möglichkeiten probierten, stellte sich heraus, daß die von R.BRESLOW und H.W.CHANG (11) zur Darstellung der p-Methoxyphenyl-cyclopropenylium-Kationen benutzte Methode (Weg (a) + (b); ohne Isolierung von 3) die größte Anwendungsbreite hat. Diese Vermutung hatten die Autoren in ihrer Arbeit bereits ausgesprochen. In den Fällen, wo sie kein brauchbares Resultat lieferte, ließen sich andere Gründe für das Versagen wahrscheinlich machen.

Als Ausgangsmaterial wurden Diaryl-acetylene (Tolane) eingesetzt (2; $R^1 = R^2 = \text{Aryl}$). Unter unseren Standardbedingungen mit 1.4-fachem Ueberschuß der Carbenkomponenten lagen bei zwölf Verbindungen die Rohausbeuten bei (53 ± 4) %. Eine Abhängigkeit von der Art des Substituenten am Tolan oder Carben konnte nicht festgestellt werden. Das Fehlen einer Korrelation zwischen Ausbeute und HAMMETTscher σ -Konstante wird auch durch die Tatsache demonstriert, daß die höchsten Aus-

¹⁾ Der Spinzustand des Carbens spielt hierbei keine Rolle, da ja Stereoisomere bei der Addition an die Dreifachbindung nicht auftreten können. Auch die Diskussion, ob Carbene überhaupt realiter existieren, soll hier ganz ausgeklammert werden, da sie für unsere Syntheseprobleme keinen Beitrag liefert. Die Bezeichnung "Carben ($^1\text{CRR}'$)" soll im folgenden daher nur formal verstanden werden.

beuten überhaupt (86 bzw. 63 %) beim Einsatz des Tolans mit einem der stärksten verwendeten Elektronenacceptoren (Di-p-bromtolan) und des Tolans mit dem stärksten Elektronendonator (Bis-p-dimethylamino-tolan) erzielt wurden.

Das Carben wurde durch α -Eliminierung von Halogenwasserstoff aus geeigneten Carbenoiden mittels solvutfreiem Kalium-tert.-butylat erhalten (vgl. Fußnote auf Seite 11):



a) $\text{R}^3 = \text{Aryl}; \text{R}^4 = \text{Cl}$

b) $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Halogen}$

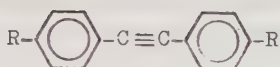
Kalium-tert.-butylat wird zusammen mit dem Tolan in benzolische Suspension zusammen mit dem (ggf. gelösten) Carbenoid versetzt. Die gebildeten Carbene werden dann in statu nascendi an die Dreifachbindung addiert.

Setzt man Benzalchloride (6a) ein, bilden sich zuerst 1.2.3-Triaryl-3-chlorcyclopropene. Sie reagieren sofort mit überschüssigem Kalium-tert.-butylat zum Cyclopropen-tert.-butyläther. Bei der anschließenden Hydrolyse bildet sich der Di-cyclopropen-äther, aus dem mit Säure das Cyclopropenylium-Kation entsteht. Die Zwischenprodukte brauchen nicht isoliert zu werden.

Mit Haloformen (6b) bilden sich über 1.2-Diaryl-3.3-dihalogen-cyclopropene nach Hydrolyse Diaryl-cyclopropenone. Auf diese Weise wurden aus Di-p-benzoxytolan (8f) und Bromoform Di-p-benzoxyphenyl-cyclopropenon hergestellt.

Zur Darstellung der drei Vertreter einer Reihe von TPC-Kationen mit p-ständigen Substituenten wurden die Ausgangsstoffe 8 und 9 gemäß folgendem Schema kombiniert:

Tabelle 1



8



9

- a) R = H
- b) R = CN
- c) R = Cl
- d) R = Br
- e) R = CH₃
- f) R = O-CH₂-C₆H₅
- g) R = N(CH₃)₂
- h) R = NO₂
- i) R = COOH
- j) R = O-CH₃
- k) R = OH

1. Monosubstituierte Vertreter:

Unsubstituiertes Tolan (8a) + substituiertes Benzalchlorid (9b - 9h).

2. Disubstituierte Vertreter:

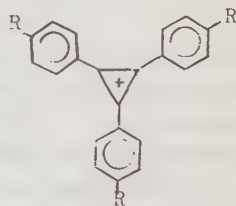
Disubstituiertes Tolan (8c - 8i) + unsubstituiertes Benzalchlorid (9a).

3. Trisubstituierte Vertreter:

Disubstituiertes Tolan (8c - 8g) + substituiertes Benzalchlorid (9c - 9g).

Zur Vereinfachung werden für die hier behandelten Triaryl-cyclopropenylium-Kationen (10) im folgenden die in Tabelle 2 eingeführten einprägsamen Kurzbezeichnungen benutzt. Beispiele: Br₃ steht für das Tri-p-bromphenyl-cyclopropenylium-Kation, NMe₂ClO₄ für 1.2-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-cyclopropenylium-perchlorat.

Das unsubstituierte Triphenyl-cyclopropenylium-Kation (alle R = H), das sich nicht in dieses Schema einfügen läßt, wird mit H₃ bezeichnet.



10

Tabelle 2

Kurzbezeichnungen der untersuchten Triaryl-cyclopropenylum-
Kationen (10)

Bisher noch nicht dargestellte Verbindungen sind eingeklammert. Die Kationen, deren Kurzbezeichnung unterstrichen ist, sind im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellt worden. Bei den übrigen verweist die in Klammern neben der Kurzbezeichnung stehende Zahl auf die entsprechende Stelle im Literaturverzeichnis.

Substituent R	Zahl der Substituenten in <u>10</u> (übrige R = H)		
	1	2	3
b) CN	<u>CN1</u>	(CN2) ¹⁾	(CN3) ¹⁾
c) Cl	<u>Cl1</u>	<u>Cl2</u>	<u>Cl3</u>
d) Br	<u>Br1</u>	<u>Br2</u>	<u>Br3</u>
e) CH ₃	<u>Me1</u>	<u>Me2</u>	<u>Me3</u>
f) O-CH ₂ -C ₆ H ₅	OBz1 (12) ²⁾	<u>OBz2</u>	<u>OBz3</u>
g) N(CH ₃) ₂	NMe1 (13)	<u>NMe2</u>	(NMe3) ³⁾
h) NO ₂	(No1) ³⁾	(No2) ³⁾	(No3) ¹⁾
i) COOH	(Cx1) ¹⁾	(Cx2) ³⁾	(Cx3) ¹⁾
j) O-CH ₃	OMe1 (11)	OMe2 (11)	OMe3 (11)
k) OH	OH1 (12)	<u>OH2</u> ⁴⁾	<u>OH3</u> ⁴⁾

1) Darstellung nicht versucht.

2) Erstmalig aus p-Benzoxyl-benzalchlorid (9f) und Tolan (8a) dargestellt.

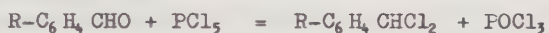
3) Synthese bzw. Reindarstellung nicht gelungen.

4) Durch Aetherspaltung aus OBz2 bzw. OBz3 gewonnen.

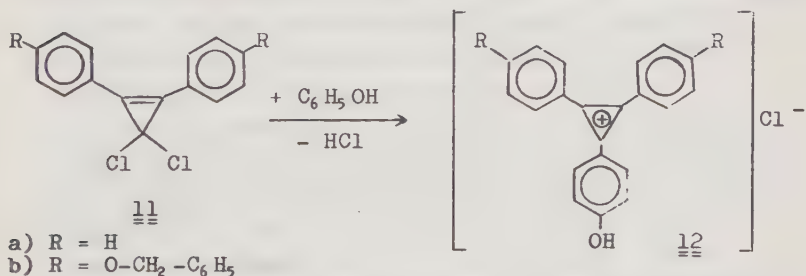
3.2 Die Carbenkomponente

Wie bereits angedeutet, mußte für die geplanten Synthesen eine Reihe p-substituierter Benzalchloride (p-R-C₆H₄CHCl₂) als Carbenoide hergestellt werden. Zu deren Gewinnung geht man entweder von den entsprechend substituierten Toluolen oder den Benzaldehyden aus.

Die Toluole werden in der Hitze einer Photochlorierung unterworfen. Dabei können die drei Wasserstoffatome der Seitenkette nacheinander radikalisch substituiert werden. Da die Gefahr bestand, daß bei diesem Verfahren eventuell nebeneinander auftretende Chlorierungsstufen schlecht getrennt werden konnten und außerdem manche Substituenten Veränderungen erleiden würden, kamen nur Benzaldehyde zur Anwendung. Diese wurden direkt mit Phosphorpentachlorid behandelt und gingen dabei ohne Nebenreaktionen in die Benzalchloride über:



p-Methoxy-benzalchlorid war bereits auf diese Weise dargestellt worden, für die literaturbekannten p-Cyano-, p-Chlor- und p-Nitro-Verbindungen wurde diese Methode erstmalig benutzt. p-Brom-, p-Acetoxy- und p-Benzoy-benzalchlorid waren noch nicht beschrieben worden. Die letztgenannte Verbindung stellte eine Art "Schlüsselsubstanz" zur Synthese von OH3 dar. Versuche, diese Substanz, die das Dreiringanalogue des Aurins ist, über Phenol und 1.2-Di-p-benzoyphenyl-3.3-dichlorcyclopropen (11b) zu gewinnen, waren gescheitert. Phenol reagierte im Gegensatz zur unsubstituierten Verbindung 11a,



die hierbei in 52-proz. Ausbeute 12a (= OH1) liefert (19), überhaupt nicht.

Das Trichlor-cyclopropenyl-Kation, das sich beispielsweise mit 2.6-Di-tert.butylphenol glatt zur Triaryl-cyclopropenyl-Kation-Verbindung umsetzen läßt (20), bildet mit Phenol, wie weiter unten ausgeführt, kein reines OH3.

So mußte nach einem geeigneten Carbenoid gesucht werden. p-Hydroxy-benzalchlorid (9k) ist unbekannt, wegen der ungeschützten Hydroxylgruppe vermutlich auch äußerst polymerisationsfähig und damit unbeständig, wie aus Angaben von W. RICHTER (21) hervorgeht. Die Verwendung von Schutzgruppen war demnach notwendig. Das Acetylderivat von 9k erwies sich als einigermaßen beständig, war jedoch für unseren Zweck nicht brauchbar. Wir hatten gehofft, daß die Hydrolyse der Esterbindung durch das Kalium-tert.-butylat langsamer erfolgt als die Bildung des Carbens und des Dreirings. Das war jedoch nicht der Fall, denn ein Test, bei dem p-Acetoxy-benzalchlorid mit Tolan zu OHL umgesetzt werden sollte, verlief negativ.

So konzentrierten sich unsere Bemühungen darauf, den Schutz der Hydroxylgruppe in 9k durch den Benzylrest zu erreichen, mit dem wir bereits gute Erfahrungen gemacht hatten (22). p-Benzoxy-benzalchlorid (9f) wurde jedoch erst nach vielen vergeblichen Versuchen erhalten. Es stellt eine sehr zersetzliche Substanz dar. Besonders bei höherer Luftfeuchtigkeit verwandelt sich das unreine Produkt mit rasch zunehmender Geschwindigkeit unter Abgabe von Chlorwasserstoffgas in einen rotvioletten Teer. Hat diese Zersetzung erst einmal begonnen, kann sie auch nicht mehr aufgehalten werden. Aber auch die reine Verbindung ist wenig haltbar, selbst wenn sie bei 0° unter Stickstoff aufbewahrt wird. Außer durch die Analyse und das Ultrarotspektrum konnte der Konstitutionsbeweis auch dadurch erbracht werden, daß es unter den üblichen Bedingungen (vgl. "Experimenteller Teil") zu OBzl umgesetzt wurde, das in allen Eigenschaften dem nach der Vorschrift von A.S. KENDE (12) hergestellten Präparat glich.

Ähnlich problematisch ist das von H.STAUDINGER (23) beschriebene p-N,N-Dimethylamino-benzalchlorid. Vorzeitige Hydrolyse dieser extrem empfindlichen Substanz dürfte der Grund dafür sein, daß die Versuche scheiterten, sie zur Darstellung von Mel und Meß zu verwenden. (vgl. S. 27 ff).

3.3 Die Tolankomponente

Die benötigten Tolane waren bis auf p.p'-Dibenzoxytolan (8f) und Tolan-p.p'-dicarbonsäure (8i) bereits in der Literatur beschrieben worden. Zu ihrer präparativen Gewinnung sind drei Methoden anwendbar:

1. Ausgangsmaterial: Stilbene (1.2-Diaryl-äthylene)

Diese werden halogeniert und die gebildeten 1.2-Diaryl-1.2-dihalogen-äthane in alkoholischer Lösung durch Basen dehydrohalogeniert.

2. Ausgangsmaterial: Benzile (1.2-Diaryl-1.2-dioxo-äthane)

Die Benzile werden durch längeres Kochen mit Hydrazinhydrat in Isopropanol oder Dioxan in ihre Dihydrazone überführt. Diese Verbindungen lassen sich dann mit gelbem Quecksilberoxid in Benzol unter Stickstoff- und Wasserabspaltung zu den Tolanen oxydieren.

3. Ausgangsmaterial: 1.1-Diaryl-2.2-dihalogen-äthylene oder 1.1-Diaryl-2-halogen-äthylene

Diese werden durch basische oder metallorganische Reagenzien einer α -Eliminierung unterworfen. Die Zwischenstufe, vermutlich ein Halogen-vinylanion (24), geht durch Arylwanderung in das Tolan über (FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL-Umlagerung).

p.p'-Dibromtolan, das von H.J.BARBER und R.SLAC (25) nach der Methode 1 gewonnen worden war, stellten wir über das bisher unbekannte p.p'-Dibrombenzil-dihydrazon her (Methode 2).

p.p'-Dibromtolan läßt sich in Dioxan mit n-Butyllithium metallieren. Carbonisierung der metallorganischen Verbindung mit Trockeneis ergibt Tolan-p.p'-dicarbonsäure (8i) als eine Substanz mit ungewöhnlich hohem Schmelzpunkt (396-402°C) und sehr geringer Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln. Daneben bildete sich noch eine zweite, bedeutend besser lösliche Säure. Durch Titration wurde ihr Äquivalentgewicht

zu 226 gefunden. Das Massenspektrum zeigte außer Verunreinigungen durch Tolan-p,p'-dicarbonsäure ($m/e = 266$; 14%) den intensivsten Peak bei $m/e = 222$ (100 %). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fand sich außer dem für p-substituierte Aromaten typischen Doppeldoublett (4 H) ein von fünf Protonen herührendes Multiplett. Alle diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß es sich um Tolan-p-carbonsäure handelt. Sie könnte hier durch partielle Hydrolyse des p,p'-Dilithiumtolans entstanden sein. Die Verbindung ist bereits von G.DREFAHL und G.PLOTNER (26) auf anderem Wege erhalten worden. Die Autoren geben als Schmelzpunkt 223°C an, während wir für die zwar elementaranalytisch reine, aber dünnschichtchromatographisch nicht ganz einheitliche Substanz 212 - 224°C fanden.

Für die Synthese von OH_2 und OH_3 wird ein geschütztes p,p'-Dihydroxy-tolan benötigt. Als Schutzgruppe wurde wieder der Benzylrest gewählt, der in alkalischem Milieu beständig ist und mit Bromwasserstoff in Eisessig glatt abgespalten werden kann. Eigene Erfahrungen (22) hatten gezeigt, daß es unzumutbar ist, die Schutzgruppe erst zum Schluß einzuführen, da reines p,p'-Dihydroxy-tolan nur umständlich und in geringen Ausbeuten zugänglich und nur wenig haltbar ist.

Wir versuchten es daher zunächst mit der eleganten Methode 3. 1.1-Di-(p-hydroxyphenyl)-2.2-dichloräthylen wurde in seinen Dibenzyläther überführt. Dieser wurde mit Kalium- oder Natriumamid in flüssigem Ammoniak behandelt. Die Reaktion nahm jedoch einen uneinheitlichen Verlauf. Im Dünnschichtchromatogramm der mehrfach umkristallisierten Substanz fanden sich noch drei Flecken. Das Massenspektrum zeigte bei der niedrigen Ionisierungsenergie von 8 eV, bei der kaum noch Fragmentierung vorkommt, drei Spitzen etwa gleicher Intensität, die demnach als Molekülpeaks anzusehen waren. Der Peak bei $m/e = 390$ ist dem Dibenzoxy-tolan, der bei $m/e = 394$ seinem Tetrahydroderivat zuzuordnen. Für den dritten Molekülpeak bei $m/e = 386$ konnte eine Deutung nicht gefunden werden.

Da eine Isolierung des im Reaktionsgemisch enthaltenen Di-

benzoxy-tolans nicht möglich war, wurde der konventionelle Weg 2 eingeschlagen. Hier konnte man vom p.p'-Dibenzoxybenzil ausgehen, das über Anisil und Dihydroxybenzil nach der abgewandelten Vorschrift von A.SCHÖNBERG und W.BLEYBERG (27) erhalten wurde. Die Ueberführung in das Dihydrason erwies sich jedoch als recht langwierig. Nach dem sonst üblichen 60-stündigen Erhitzen der Komponenten in Dioxan lag noch ein beträchtlicher Teil als Monohydrason vor. Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch Dünnschichtchromatographie zeigte, daß mindestens vier Wochen bis zur Bildung eines einigermaßen einheitlichen Produkts erhitzt werden mußte.

Bei der Aufarbeitung fiel neben dem gut in Aethanol oder Benzol löslichen Dihydrason ein weißer Körper auf, der in diesen Solventien nicht in Lösung ging und etwa 2 % der Gesamtausbeute ausmachte. Der Schmelzpunkt (194-195°C) lag um 44° über dem der Hauptfraktion. Die Analyse zeigte die für Dibenzoxybenzil-dihydrason berechneten Werte. Die Massenspektren beider Modifikationen waren völlig identisch, insbesondere waren auch die Molekulargewichte gleich ($M^+ = 450.5$). Die hochschmelzende Form ließ sich mit Quecksilberoxid nicht zum Tolan oxydieren. Die R_f -Werte im Dünnschichtchromatogramm sowie die UV- und IR-Spektren beider Formen zeigten deutliche Unterschiede.

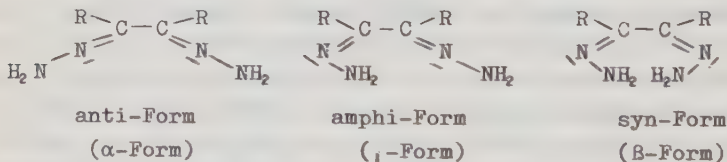
In der Literatur findet man nur einen vagen Hinweis über Isomerieerscheinungen bei Dihydrasonen, während solche Fälle bei Osazonen und Dioximen bekannt sind. J.van ALFEN (28) erhielt beim Erhitzen von 2,3-Diphenyl-5,6-dihydropyrazin mit Hydrazinhydrat außer dem gewöhnlichen Benzildihydrason (Schmp. 147°C) eine höher schmelzende und schwerer lösliche Form (Schmp. 197°C). Isomere der di-p-methoxy- oder di-p-methylsubstituierten Benzildihydrasone konnte er nicht erhalten. Irgendwelche Angaben oder Vermutungen über die Struktur der Isomeren finden sich nicht.

Bei einer Nachprüfung der Versuche van ALFENS erhielten wir die beiden Isomeren etwa im Verhältnis 1 : 1. Die schwer-

lösliche und hochschmelzende Form bildete sich jedoch - im Gegensatz zum Di-p.p'-benzoxy-Derivat - nicht bei fünfwöchigem Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Dioxan. Wir konnten feststellen, daß auch hier die beiden Formen Unterschiede in ihrem chromatographischen und spektralen Verhalten aufweisen. Die hochschmelzende Form läßt sich mit Quecksilberoxid nur in der Hitze (gelöst in Dimethylsulfoxid) oxydieren, wobei sie möglicherweise vorher in die niedrigschmelzende übergeht.

Die Vermutung, daß es sich in beiden Fällen um die gleiche Art der Isomerie handelt, wird durch die IR-Spektren der Feststoffe gestützt. Die tiefschmelzenden Formen weisen zusätzlich zu den beiden NH-Streckschwingungen (symmetrischer und asymmetrischer Fall) eine weitere, ca. 70 cm^{-1} niederfrequente NH-Schwingung auf. Die symmetrische NH-Streckschwingung ist gleichzeitig in ihrer Intensität vermindert. Weiterhin sind bei den tiefschmelzenden Formen die C=N-Valenzschwingungen bedeutend schwächer und außerdem um 11 bzw. 13 cm^{-1} nach höheren Frequenzen verschoben¹⁾.

Wir deuten diese Erscheinungen durch die Annahme, daß hier syn-anti-Stereoisomerie vorliegt, für die bisher bei N.N'-unsubstituierten Dihydrazone noch kein Fall beschrieben ist. Analog zu den Dioximen kann man das Auftreten dreier Formen erwarten:



Ueber die Zuordnung der uns vorliegenden vier Substanzen kann man einige Aussagen machen. Die Betrachtung des STUART-

¹⁾ Absorptionsmaxima der unsubstituierten Benzil-dihydrazone:
Tiefschmelzende Modifikation: UV (THF) 276.5 nm
IR (KBr) 3367; 3270; 3197; cm^{-1} (NH-stretch), 1584 cm^{-1} (C=N-Valenz)
Hochschmelzende Modifikation: UV (THF) 279 nm
IR (KBr) 3385; 3270 cm^{-1} (NH-stretch), 1573 cm^{-1} (C=N-Valenz)

BRIEGLEB-Kalottenmodells lehrt, daß nur die anti-Form keine intramolekularen N-H...N-Brücken ausbilden kann. Demzufolge sind die Aminogruppen frei zur Herstellung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch das Kristallgitter stabiler und der Schmelzpunkt erhöht werden müßte. Für diese Zuordnung: Hochschmelzende Isomeren=anti-Formen spricht auch das dünnschichtchromatographische Verhalten. Bei beiden Substanzpaaren wandern die hochschmelzenden Formen langsamer als ihre Isomeren. Das erklärt sich zwanglos daraus, daß die polaren Gruppen bei den anti-Formen nicht durch H-Brücken "maskiert" sind und die Substanzen daher stärker von der Kieselgelschicht adsorbiert werden. Aus dem gleichen Grunde muß die Löslichkeit der anti-Form in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Benzol) geringer sein, was für die hochschmelzende Form in der Tat ganz deutlich zutrifft. Das im IR-Spektrum festgestellte Auftreten einer zusätzlichen NH-Schwingungsfrequenz bei der niedrigschmelzenden Form ist mit der obigen Zuordnung vereinbar. Durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke - und diese ist ja nur bei der amphi- oder syn-Form möglich - muß nämlich die NH-Streckschwingung bei einer Aminogruppe zu niederen Frequenzen verschoben werden, während bei der anderen praktisch keine Beeinflussung erfolgen sollte. Auch das steht mit den Beobachtungen in Einklang.

Leider läßt sich die Kernresonanzmethode nur bedingt zur Entscheidung heranziehen, da sich die hochschmelzenden Isomeren auch in Dimethylsulfoxid- d_6 bei 100°C nur mäßig lösen und daher ein kaum auswertbares Spektrum liefern. Das breite Signal der Aminoprotonen liegt für das schwerlösliche Dibenzoxyderivat bei $\delta = 5.7$ ppm und ist, soweit erkennbar, nicht aufgespalten. Unter den gleichen Bedingungen zeigt die leichtlösliche Form Resonanz bei $\delta = 6.36$ ppm, in Chloroform bei Raumtemperatur dagegen bei $\delta = 5.47$ ppm. In allen Fällen handelt es sich um ein - durch ^{14}N -Kernquadrupolrelaxation verbreitertes - Singlett von vier Protonen. Dadurch wird die amphi-Form, die zwei verschiedene Arten von Amino-

protonen enthält, unwahrscheinlich. Die syn-Form weist an sich ebenfalls zwei verschiedene Aminowasserstoffarten auf, für die wegen der großen räumlichen Nachbarschaft jedoch rascher Austausch anzunehmen ist. Es müßte also ein gemittelttes Signal erscheinen, das wegen der Beteiligung von Wasserstoffbrücken zu tieferem Feld verschoben ist. Aus den oben angeführten Daten ersieht man, daß das in der Tat der Fall ist [$\Delta\delta = 0.7$ ppm in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$].

Weitere Möglichkeiten würde die Untersuchung der Komplexbildungstendenz mit Nebengruppenmetallen, besonders Nickel, bieten. Darauf wurde hier aber verzichtet, denn die Isomerieerscheinungen bei den Benzilhydrazonen waren nur ein interessantes Randproblem, das das eigentliche Thema nicht berührte. Glücklicherweise fiel ja das Di-p-benzoxybenzil-dihydranon zu 98 % in der niedrigschmelzenden Form an, die sich mit Quecksilberoxid leicht zum Tolan oxydieren ließ.

3.4 Durchführung der Synthesen

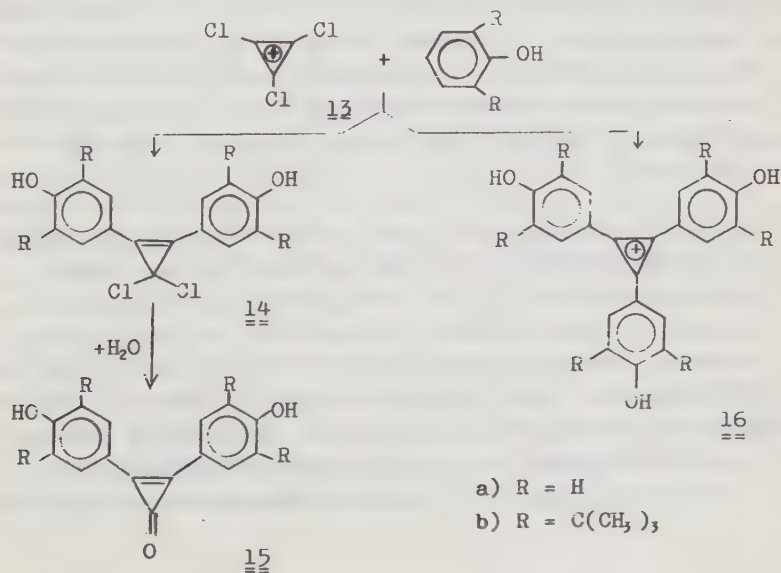
Die Grundzüge des hauptsächlich angewandten Syntheseverfahrens, der Umsetzung von Chlor-aryl-carbenen mit Tolanen, wurden schon im Abschnitt 3.1 dargelegt. Die experimentellen Einzelheiten sind im präparativen Teil beschrieben. Hier soll noch auf einige Besonderheiten eingegangen werden.

Die Synthesen in der CN-, Cl-, Br-, Me- und OBz-Reihe verliefen nach dem allgemeinen Schema. Die Schwierigkeiten bei der letztgenannten Reihe lagen, wie schon geschildert, hauptsächlich in der Darstellung der Ausgangsmaterialien. Die Debenzylierung der benzoxy-substituierten Cyclopropenyl-Kationen konnte entweder thermisch oder mit konzentrierten Säuren vorgenommen werden. Nach unseren Erfahrungen waren die bei der Säurespaltung anfallenden Präparate reiner, weswegen wir zuletzt ausschließlich mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure oder Perchlorsäure in Eisessig arbeiteten.

In die OH-Reihe versuchten wir auch auf einem anderen Wege zu gelangen. S.W. TOBEY und R. WEST (29) hatten festgestellt,

daß das von ihnen entdeckte Trichlor-cyclopropenyl-Kation mit einigen Aromaten in der Wärme glatt zu 1.2-Diaryl-3.3-dichlor-cyclopropenon reagiert. T.EICHER und A.M.HANSEN (30) beschrieben kürzlich ähnliche Reaktionen. R.WEST und D.C. ZECHER (20) fanden, daß sich auch 2.6-Di-tert.-butylphenol mit Trichlor-cyclopropenyl-tetrachloraluminat (13) in Chloroform umsetzt. Bei 0°C erhält man das entsprechende Cyclopropenon (15b), bei Raumtemperatur dagegen die Triaryl-cyclopropenyl-Kation-Verbindung 16b. 16a (= OH⁺) haben die Autoren noch nicht rein darstellen können (31).

Bei unseren Versuchen stellten wir fest, daß - im Gegensatz zu 2.6-Di-tert.-butylphenol, das unter diesen Bedingungen 14b liefert - aus Phenol und 13 in Dichlormethan bei Raumtemperatur 14a gebildet wird, welches sich zu 15a hydrolysieren läßt. Die Struktur wird durch das Massenspektrum des aus Methanol/Aether umgefällten Produkts nahegelegt. Außer dem intensiven Peak des Molekülkations bei m/e = 238 fand sich ein Schlüsselbruchstück M⁺ - CO. Ferner traten HCl⁺ und Cl⁺ auf, was darauf hinweist, daß mindestens zum Teil das Hydrochlorid von 15a vorgelegen hatte. Da wir durch Aetherspaltung



von 1.2-Di-p-benzoxypyhenyl-cyclopropenon (vgl. S.15) auch eine authentische Probe von 15a gewonnen hatten, konnten wir dünnschichtchromatographisch sowie durch Vergleich der IR- und UV-Spektren die Identität beider Präparate sicherstellen.

Beim Zusammengeben von 13 und überschüssigem Phenol ohne Lösungsmittel setzte sofort eine heftige Reaktion ein. Nach deren Abklingen wurde noch mit Tetrachlormethan erhitzt. Durch dünnschichtchromatographischen Vergleich konnte gezeigt werden, daß in der Hauptsache 16a (= OH₃), daneben aber auch 15a entstanden war.

Die Bildung des Hexa-tert.-butyl-Derivats 16b erfolgte also unter wesentlich milderem Bedingungen und ohne beobachtbare Mengen des Nebenprodukts 14b. Wahrscheinlich ist der durch die beiden tert.-Butylgruppen ausgeübte induktive Effekt, der den elektrophilen Charakter des Phenols erhöht, dafür verantwortlich.

Das Verfahren hätte vermutlich so ausgestaltet werden können, daß es zur präparativen Gewinnung von OH₃ dienen könnte. Wir haben jedoch aus einem anderen Grunde darauf verzichtet: Beim Arbeiten mit Phenol ist die Gefahr nicht auszuschließen, daß auch Substitution in o-Stellung zur Od-Gruppe eintritt. Für die von uns beabsichtigten spektroskopischen Untersuchungen ist Isomerenfreiheit jedoch Bedingung. Daher bevorzugten wir in der Folge die eindeutig verlaufende Synthese über die Carbenreaktion.

Um mit der Nitrogruppe auch einen starken Elektronenacceptor in die Untersuchungen einbeziehen zu können, wurde einmal p-Nitrobenzalchlorid (9h) mit Tolan, zum anderen Benzalchlorid mit Di-p-nitrotolan (8h) umgesetzt. Allerdings war die Hoffnung, auf diese Weise die TlO-Kationen der Nitroreihe zu erhalten, nicht sehr groß. Seit langem ist nämlich die Basenempfindlichkeit aromatischer Nitroverbindungen bekannt. Mit Alkoholaten können sie z.B. zu Azoxyverbindungen reduziert werden oder spontane Disproportionierungen erleiden (32).

In der Tat setzte auch in allen Fällen, kenntlich an der tiefvioletten Verfärbung, eine unerwünschte Reaktion ein, sobald die Nitroverbindungen mit Kalium-tert.-butylat in Berührung kamen. Die Farbe wechselte bald nach schwarz und bei der Aufarbeitung ließ sich in keinem Falle ein Cyclopropenylilium-Kation fassen.

Um an N.N-dimethylamino-substituierte TPC-Verbindungen heranzukommen, wurden zwei Wege parallel beschritten. Da Erfahrungen über den Einfluß der Substituenten auf die Carbenaddition zu Beginn der Arbeit noch fehlten, war die Hypothese, daß Elektronendonatoren die Reaktion hemmen könnten, zunächst nicht von der Hand zu weisen. Eine derartige Hemmung ließe sich aber umgehen, wenn die Dimethylaminogruppe erst nach Bildung des Dreirings in das Molekül eingeführt würde. Das könnte beispielsweise über den CURTIUS-Abbau von Carbonsäurehydraziden erfolgen. Die CURTIUS-Methode erschien hierfür besonders geeignet, weil sie stark alkalisches Milieu, das eine Ringsprengung bewirken könnte, vermeidet.

So wurde also versucht, die zu diesem Zweck synthetisierte Tolan-p.p'-dicarbonsäure (8i) mit Benzalchlorid zu einem TPC-Kation mit zwei Carboxylgruppen umzusetzen. Das hatte aber keinen Erfolg, denn die Carbonsäure wurde praktisch quantitativ zurückgewonnen. Dafür ist vermutlich ihre extreme Schwerlöslichkeit verantwortlich zu machen. Da sie sich in Dimethylsulfoxid noch am besten löst, könnte man versuchen, das sonst übliche Lösungsmittel Benzol durch DMSO zu ersetzen. Zunächst wurde probeweise die Darstellung des unsubstituierten TPC-Kations in diesem Lösemittel versucht, jedoch versagte diese Variante. Auf den eigentlichen Versuch konnte also verzichtet werden.

Mit dem Tolan-p-p'-dicarbonsäure-dimethylester hatten wir aber ein wesentlich besser lösliches Derivat in den Händen. Wir mußten jedoch leider feststellen, daß der Ester in Gegenwart der Base Kalium-tert.-butylat zu 100 % hydrolysiert wurde. Das gleiche trat bei der Umsetzung des Esters mit

Hydrazinhydrat in Amylalkohol ein, wobei wir das Dihydrazid zu erhalten hofften. Zu diesem kamen wir dann zwar über das Säuredichlorid, das wir mit Hydrazinhydrat reagieren ließen. Auf die weiteren langwierigen Versuche wurde verzichtet, als uns inzwischen auf dem "konventionellen" Wege die Darstellung des gesuchten NMe₂ gelang.

Die Verbindung NMe₃ haben wir jedoch bisher noch nicht isolieren können. Im folgenden sollen die in dieser Richtung angestellten Versuche nur aufgezählt werden.

1. Ueber 1.2-Bis-p-dimethylaminophenyl-cyclopropenon

Das (noch unbekannte) Propenon sollte in das 1.2-Bis-p-dimethylaminophenyl-3-äthoxy-cyclopropenylum-tetrafluorborat überführt werden (33). Die entsprechende unsubstituierte Stammverbindung hatten B.FRÖHLICH und F.BÜRGLE (13) mit N,N-Dimethylanilin zu NMe₂ umsetzen können.

Die Herstellung des Cyclopropenons wurde auf folgenden Wegen versucht:

1.1 Durch Addition von Dichlorcarben an Bis-p.p'-dimethylamino-tolan.

Auf diese Weise hatte E.V.DEHMLOW (34) aus Mono-p-dimethyl-aminotolan in 6-proz. Ausbeute das monosubstituierte Cyclopropenon gewinnen können. Unsere Versuche ergaben nach schwieriger Aufarbeitung in geringer Menge ein Produkt, das bei 1840 und 1595 cm⁻¹ absorbierte, also in den Bereichen, wo auch die Cyclopropenonbanden liegen. Allerdings war die besonders charakteristische Linie bei 1840 cm⁻¹ recht schwach. Die Isolierung der reinen Substanz war nicht möglich.

1.2 Noch unergiebig war die Arbeit mit Dibromcarben nach der Vorschrift von D.K.KURGANOV, A.E.VOLFIN und Yu.D.KORESHKOV (35). Es entstand ein Gemisch aus mindestens acht fränschichtchromatographisch nachweisbaren Substanzen. Bei einem dieser Ansätze wurde auch versucht, eine dieser Substanzen, die auf Grund ihres chromatographi-

schen Verhaltens besonders "verdächtig" war, durch präparative DC abzutrennen. Im Ultrarotspektrum dieses Stoffes fehlten jedoch die charakteristischen Cyclopropenonbanden.

- 1.3 F.SIEGLE (36) hatte Bis-(p-dimethylaminobenzyl)-keton darstellen können. Wenn es gelänge, diese Verbindung in das α,α' -Dibromid zu überführen, wäre es vielleicht möglich, das Dibromid analog zu dem Vorgehen von R.BRESLOW und Mitarbeitern (33) mit Hilfe von Triäthylamin unter Bromwasserstoffabspaltung zum Propenon zu cyclisieren. Mit N-Bromsuccinimid reagierte Bis-p-dimethylaminobenzylketon jedoch überhaupt nicht, mit elementarem Brom in Dioxan oder Eisessig nur unter Aufspaltung in eine Vielzahl nicht trennbarer Verbindungen.

2. Versuche zur direkten Synthese von Nile3

- 2.1 Syntheseveruche nach dem Standardverfahren (vgl. Seite 12 - 13) wurden zunächst mit dem Hydrochlorid des p-Dimethylaminobenzalchlorids durchgeführt. Dieses ist nach H.STAUDINGER (23) nicht ganz so hydrolyseempfindlich wie die freie Base. Zur Neutralisierung der Salzsäure wurde dem Ansatz entsprechend mehr Kalium-tert.-butylat beige-fügt.

Die Reaktion verlief jedoch nicht in der gewünschten Weise. Nach der Aufarbeitung erhielt man ein Gemisch von mindestens 10 Substanzen, von denen unumgesetztes Tolan (33 % der Ausgangsmenge) und p-Dimethylamino-benzaldehyd identifiziert werden konnten. Anwendung der Säulenchromatographie mit verschiedenen Sorbenzien war nutzlos, da offenbar auf der Säule eine weitere Zersetzung erfolgte.

- 2.2 Weiter wurde ein Versuch unternommen, das p-Dimethylamino-benzalchlorid als freie Base einzusetzen. In dieser Form ist es noch schwieriger zu handhaben als das Hydrochlorid. Trotz größter Vorsicht war das Präparat bereits schwach grünlich gefärbt (das ganz reine Produkt

soll nach H.STAUDINGER (23) farblos sein). Die Umsetzung mit unsubstituiertem Tolan, die NMeI hätte liefern müssen, erbrachte keinen Beweis dafür, daß sich die Reaktion in der erhofften Weise vollzogen hatte.

2.3 Auch die Reaktion des Trichlor-cyclopropenylium-Kations mit Dimethylanilin (vgl. S.22 - 23) ergab nur ein Konglomerat, aus dem sich kein Cyclopropenylium-Salz isolieren ließ.

Die Darstellung des Dreiringanalogons des Kristallvioletts ist uns also nicht gelungen.

4 Eigenschaften der dargestellten Verbindungen

4.1 Spektren

4.11 Ultrarotspektren

Die stärkste Bande im Ultrarotspektrum aller hier dargestellten TPC-Kationen liegt bei ca. 1400 cm^{-1} (vgl. Tab.3). Diese sehr auffallende Absorption tritt auch bei allen bisher beschriebenen alkyl- und arylsubstituierten Cyclopropenyliumsalzen auf. Ihr Vorhandensein stellt daher einen wichtigen Strukturbeweis für die von uns synthetisierten Kationen dar. Dem gleichen Zweck kann auch die bei 1090 cm^{-1} liegende intensive Bande dienen, die dem Perchlorat-Anion zuzuordnen ist. Ebenso sind die für die verschiedenen Substituenten charakteristischen Frequenzen mit den angenommenen Strukturen stets vereinbar.

Die 1400 cm^{-1} -Bande ist meist einfach aufgespalten oder weist mindestens eine Schulter auf. Das Intensitätsverhältnis beider Teilbanden schwankt bei den einzelnen Verbindungen ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit, ist jedoch nicht sehr verschieden von eins. Die unterschiedliche Symmetrie der Kationen hat offenbar keinen Einfluß auf die Bandenstruktur. R.WEST und Mitarbeiter (17), die die besonders einfachen Schwingungsspektren der trihalogensubstituierten Cyclopropenylium-Verbindungen analysierten, ordnen die hier betrachtete Bande (neben zwei weiteren, bei 735 und 200 cm^{-1} liegenden) der E' -Skelettschwingung des Dreirings zu ¹⁾. Hierbei hat man sich vorzustellen, daß sich zwei der Substituenten in der Ringebene aufeinander zubewegen, wodurch sie eine Kompression der dazwischenliegenden und eine Expansion der übrigen C-C-Bindungen bewirken. Die im Vergleich zu grö-

¹⁾ E' ist die Bezeichnung für eine Schwingungsklasse (zwei entartete Schwingungen, die symmetrisch bezüglich einer Symmetrieebene sind).

Tabelle 3

Charakteristische Ultrarotbanden von TPC-Kationen ¹⁾

Verbindung	Cyclopropenylum- Bande ²⁾	Perchlorat- Bande	Substituen- ten-Bande
H3	<u>1422</u> 1400	1097	
CN1	<u>1422</u> 1402	1093	2239 (CN)
C11	<u>1410</u> 1393	1089	
C12	1413 <u>1397</u>	1085	
C13	1418 <u>1397</u>	1090	
Br1	<u>1413</u> 1393	1095	
Br2	1410 <u>1393</u>	1095	
Br3	1412 <u>1393</u>	1093	
Me1	1420 <u>1404</u>	1100	2925 (CH ₃)
Me2	1420 <u>1408</u>	1101	2930 (CH ₃)
Me3	1420 <u>1400</u>	1090	2918 (CH ₃)
OBz1	1408	1090	1272 (Aether)
OBz2	1414 <u>1404</u>	1092	1272 (Aether)
OBz3	1402	1098	1269 (Aether)
NMe1	1400 <u>1388</u>	- ³⁾	2930 (CH ₃)
NMe2	<u>1404</u> 1379	1098	2930 (CH ₃)
OMe1	1408	- ⁴⁾	
OMe2	1404	- ⁴⁾	
OMe3	1404	- ⁴⁾	
OH1	1401	- ⁴⁾	
OH2	1407	1112	3070 (OH, ver- brückt)
OH3	1403	1092	3130 " "

¹⁾ Wellenzahlen in cm⁻¹

²⁾ Die stärkste Bande ist unterstrichen.

³⁾ Tetrafluorborat

⁴⁾ Bromid

Beren aromatischen Ringen ungewöhnlich hohe Kraftkonstante der Schwingung erklären die Autoren mit den signifikant kleineren Bindungsabständen im Cyclopropenylum-System. Dadurch kommt eine stärkere Ueberlappung der p-Orbitale zustande, die die spannungsbedingte Schwächung der σ -Bindungen überkompensiert.

Die Lage der E'-Bande sollte nur wenig von der Natur der Substituenten abhängen. Mit zunehmender Masse der mit dem Ringkohlenstoff verbundenen Atome müßte sie zu tieferen Frequenzen verschoben werden. Daher findet man sie im Spektrum von Trichlor- bzw. Tribrom-cyclopropenylum-Kationen bei 1312 bzw. 1276 cm^{-1} .

Ein Widerspruch dazu liegt allerdings in der späteren Beobachtung von R.BRESLOW (7), der im unsubstituierten Cyclopropenylum-Kation die entsprechende E'-Bande bei der gleichen Wellenzahl wie im Tribromderivat (1276 cm^{-1}) fand.

Auch im Spektrum des Trichlor-cyclopropenylum-Kations ist eine Aufspaltung der E'-Bande zu erkennen. R.WEST und Mitarbeiter (17) vermuten, daß es sich um eine durch das Kristallfeld des Festkörpers verursachte Schwingungsverdopplung handelt. Da auch unsere Kationen sämtlich im Festzustand untersucht worden sind, könnte diese Ursache auch bei uns in Frage kommen. Allerdings ist durch ein anderes Intensitätsverhältnis das Erscheinungsbild dieser Region unserer Spektren (vgl. Abb. 1) doch verschieden von dem des Trichlor-Derivats.

Für Cyclopropene sind zwei Banden bei 1640 und 1850 cm^{-1} charakteristisch, die man in ähnlicher Form auch bei Chino-cyclopropenen findet. Sie sind auf die Carbonyl- und die C=C-Schwingung zurückzuführen. Ihre Zuordnung ist noch umstritten. Nach eingehender Würdigung aller Fakten kommen A.KREBS, B.SCHRADER und F.HOFER (37) neuerdings zu dem Schluß, daß es sich bei der 1850- cm^{-1} -Bande um eine "out of phase"-Valenzschwingung der zwei Doppelbindungen mit einem Ueberwiegen der C=O-Koordinate und bei der 1640 cm^{-1} -Bande

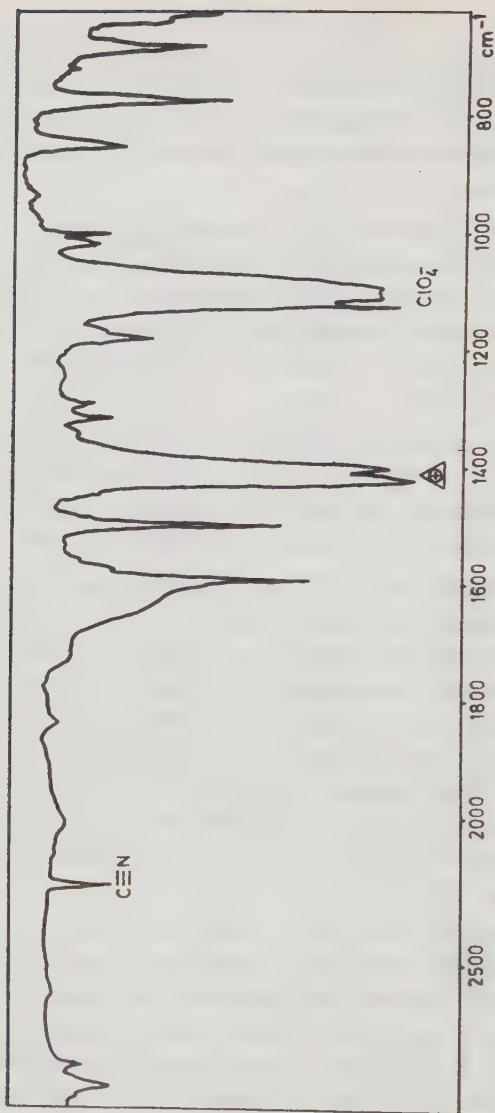


Abb. 1: Ultrarotspektrum eines typischen TPC-Salzes
(1-p-Cyanophenyl-2,3-diphenyl-cyclopropenylum-perchlorat als KBr-Pressling)

um eine entsprechende "in phase"-Streckschwingung mit Vorherrschen der C=C-Koordinate handelt.

Bei den von uns hergestellten di-p-benzoxy- und di-p-hydroxy-substituierten Cyclopropenonen liegen die Banden bei 1832 und 1615 bzw. 1857 und 1615 cm^{-1} .

4.12 · Die Kernresonanzspektren

Aus den Kernresonanzspektren lassen sich Schlüsse auf die Ladungsverteilung im TPC-System ziehen. Die zentrale positive Ladung bewirkt nämlich eine Verminderung der Abschirmung der in ortho-Stellung zum Ring stehenden Protonen (o gemäß nebenstehendem Schema). Dadurch erscheinen sie bei tieferem Feld als die weiter entfernten meta- und para-Protonen (m und p). Freilich braucht die positive Ladung des Ringes nicht die einzige Ursache für die beobachtete Verschiebung zu sein. Falls die Wirkungssphäre des benachbarten Phenylringes bis zu den o-Protonen reicht, werden sie einem geringeren magnetischen Feld ausgesetzt. Das hätte eine Verschiebung in der gleichen Richtung zur Folge. Sie müßte aber in einem System der Symmetrie C_3 bei allen Protonen gleichmäßig wirksam werden und ist daher für die weiter unten ausgeführten Betrachtungen irrelevant. Nachgewiesen ist ein derartiger Effekt für das Triphenyl-methyl-Kation (38).

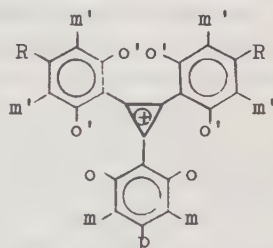


Abb.2 Schema für die Bezeichnung der Protonen in NMR-Spektren

Die Resonanzsignale der m- und p-Protonen sind nicht deutlich getrennt. Für sie wird daher im folgenden immer der Schwerpunkt der sich überlappenden m- und p-Peaks angegeben. Die Differenz der chemischen Verschiebungen δ von o- und m,p-Protonen bezeichnen wir mit $\Delta = \delta_o - \delta_{m,p}$.

Das ^1H -NMR-Spektrum des unsubstituierten TPC-Kations ist

also vom AB_2X_2 -Typ. Substituiert man nun alle drei Phenylgruppen in p-Stellung zum Ring, so resultiert ein A_2X_2 -Spektrum. Während die Signale der o-ständigen Wasserstoffatome (o') ihre Lage gegenüber denen am unsubstituierten Ring (o) kaum verändern, werden die der m' -Protonen durch induktive und mesomere Effekte der Substituenten verschoben. Das Ausmaß der Verschiebung $\Delta' = \sigma_{o'} - \sigma_{m'}$ stimmt angenähert mit der Reihenfolge überein, die man bei einer ähnlichen Untersuchung substituierteter Benzole gefunden hat (39).

Im Spektrum von mono- und disubstituierten TPC-Kationen sind AB_2X_2 - und A_2X_2 -System überlagert.

Ermittelt man von mono- und disubstituierten TPC-Kationen die am unsubstituierten Phenylring gemessenen Δ -Werte, so sollten sich Aussagen über den Einfluß der Substituenten auf die Elektronendichte im aromatischen Dreiring machen lassen. Falls eine Wechselwirkung über die Phenylringe hin möglich ist, müßten Elektronendonatoren die positive Ringladung vermindern und somit die Abschirmung der o-Protonen verstärken. Dadurch würden ihre Resonanzsignale zu höherem Feld verschoben und der Δ -Wert verringert werden. Der Vergleich der Δ -

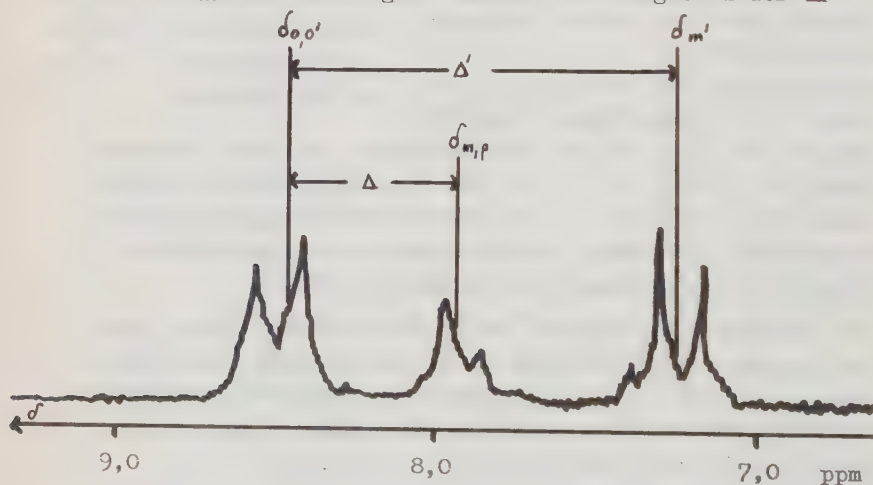


Abb. 3: Ausschnitt aus dem 1H -NMR-Spektrum von $OH_2]ClO_4$.

Werte ist günstiger als der der δ_0 -Werte, denn man kann in erster Näherung annehmen, daß Konzentrationseffekte o- und m,p-Signale in gleicher Weise beeinflussen. Dadurch heben sie sich aber bei der Differenzbildung heraus.

Untersuchungen dieser Art wurden von B.FÖHLISCH und P.BÜRGLE (19) an einigen TPC-Kationen, bei denen ein Phenylring substituiert war, durchgeführt. Sie ergaben, daß nur die Dimethylaminogruppe einen deutlichen Einfluß ausübt.

Wir beabsichtigten, derartige Messungen mit sämtlichen uns zur Verfügung stehenden p-substituierten TPC-Kationen vorzunehmen. Das einzige Mittel, das sämtliche Substanzen ausreichend in Lösung brachte, war Dimethylsulfoxid- d_6 . Insbesondere die halogensubstituierten Verbindungen lösten sich in der sonst benutzten Trifluoressigsäure nur ungenügend. Ein typisches Spektrum zeigt Abbildung 3.

Leider entsprachen die so erhaltenen NMR-Spektren in der CN-, Cl- und Br-Reihe in keiner Weise den Erwartungen, da sie statt scharfer Peaks nur breite, unaufgelöste Banden aufwiesen. Die UV-Spektroskopie zeigte, daß die genannten Substanzen mit dem in Dimethylsulfoxid unvermeidlich enthaltenen Wasser teilweise in ihre Carbinole übergehen. Auch Ansäuern mit Trifluoressigsäure besserte nichts.

So mußte die Untersuchung auf Kationen beschränkt bleiben, die +M-Substituenten enthalten. Von diesen schieden OBz1 und OBz2 wegen ihrer komplizierten Spektren aus, die eine genaue Analyse kaum möglich erscheinen ließen. Wir zogen aber auch noch die entsprechenden, von anderen Autoren beschriebenen TPC-Salze der OMe-Reihe, sowie NMe1 und d3 für die Messungen mit heran.

Tabelle 4 zeigt das Resultat. Die beobachteten Substituenteneffekte sind kleiner als die von B.FÖHLISCH und P.BÜRGLE gefundenen, bestätigen aber qualitativ deren Ergebnisse. Die stärkste Wirkung ruft aber auch hier wieder die Dimethylaminogruppe hervor. Trotz der Streuung der Werte um die Ausgleichsgerade (Abb. 4) ist die Korrelation zwischen der

Tabelle 4

Chemische Verschiebungen δ (ppm) in TPC-Kationen (in DMSO-d₆) ¹⁾

Verbin- dung	o m,p	Phenylringe ²⁾ unsubstituiert	o' m' substituiert	Substituentensignale ³⁾	$\Delta = \delta_o - \delta_{m,p}$	$\Delta' = \delta_{o'} - \delta_{m'}$
H ₃	8.54	7.94	-	-	0.60	-
Me1	8.48	7.86	8.48	2.57 (s; CH ₃)	0.62	0.83
Me2	8.46	7.91	8.46	2.56 (s; CH ₃)	0.55	0.78
Me3	-	-	8.42	2.54 (s; CH ₃)	-	0.78
OBz3	-	-	8.44	5.35 (s; CH ₂) 7.4 (m; Phenyl)	-	1.0
NMe1	8.32	7.83	8.12	3.15 (s; CH ₃)	0.49 ⁴⁾	1.25
NMe2	8.08	7.75	7.88	3.10 (s; CH ₃)	0.33	1.10
OMe1	8.49	7.87	8.49	4.01 (s; CH ₃)	0.62 ⁴⁾	1.14
OMe2	8.52	7.91	8.52	4.03 (s; CH ₃)	0.61	1.16
OMe3	-	-	8.49	4.02 (s; CH ₃)	-	1.13
OH1	8.57	7.94	8.57	- ⁵⁾	0.63 ⁴⁾	1.27
OH2	8.46	7.93	8.46	- ⁵⁾	0.53	1.22
OH3	-	-	8.41	- ⁵⁾	-	1.17

¹⁾ Bezeichnung der Protonen nach Abb.2 (S.33). ²⁾ Schwerpunkt der Dubletts (o; o'; m') oder Multipletts (m,p). Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten J_{AX} lagen zwischen 8 und 9 Hz.

³⁾ s = Singulett, m = Multiplett. ⁴⁾ Meßergebnisse von B.Föhlich u. P.Bürgle (19): NMe1 (in CD₃CN): $\Delta = 0.33$ ppm; OMe1 (in CD₃CN oder TFE): $\Delta = 0.54$ ppm; OH1 (in TFE): $\Delta = 0.53$ ppm. ⁵⁾ Hydroxylprotonen ausgetauscht mit Wasser in DMSO-d₆.

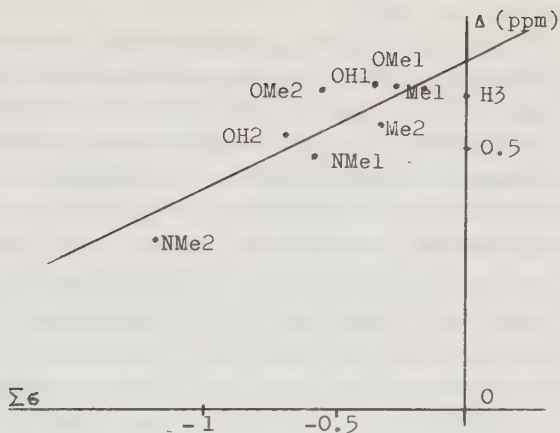


Abb. 4: Zusammenhang zwischen der Differenz der chemischen Verschiebungen von o- und m,p-Protonen und der HAMMETTschen σ -Konstanten

paramagnetischen Verschiebung der o-Protonensignale, wie sie in den Δ -Werten zum Ausdruck kommt, und den HAMMETTschen σ -Konstanten statistisch gesichert¹⁾. Man darf also mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß die Ladung im Cyclopropenylum-Ring durch Substituenten mit -M-Effekt vermindert wird.

Klarer erkennbar werden die Substituenteneffekte bei der Bestimmung der pK-Werte (vgl. Abschnitt 4.2).

4.13 Die Elektronenspektren

Die dargestellten TFC-Verbindungen können bei geeigneter Wahl des Mediums entweder als Kationen oder als Carbinole spektroskopisch untersucht werden. Die Absorption

¹⁾ Der Korrelationskoeffizient $r = 0.9 \pm 0.6$ ist mit mehr als 99-proz. Wahrscheinlichkeit von Null verschieden

der letzteren ist schwächer und liegt bei kürzeren Wellen, so daß sich die beiden Verbindungsklassen meist gut unterscheiden lassen. Für die Hydroxy- und die dimethylaminosubstituierten Vertreter, deren Spektren auf pH-Änderungen empfindlich reagieren, sind Pufferlösungen mit 23 Volumenprozent Aethanol (Uvasol; MERCK) ein geeignetes Lösungsmittel. In diesem Gemisch wurden auch die spektrophotometrischen pK-Wertbestimmungen durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.2).

Die UV-Spektren der cyan- und halogensubstituierten Verbindungen lassen sich darin jedoch nicht aufnehmen. Erstens ist die Löslichkeit so gering, daß die Substanzen bereits bei den benötigten Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l ausfallen. Zweitens ist es unmöglich, in alkoholischen Lösungen Kationen Spektren zu erhalten. Bei Studien an Cl₃ zeigte sich nämlich, daß 95-proz. Aethanol oder wasserfreies Methanol zwar ein ausreichendes Lösevermögen aufweisen, jedoch liegen in der Lösung, auch bei Zusatz von konz. Perchlorsäure, keine Kationen vor. Lediglich in Acetonitril tritt keine Solvolyse ein, was an der veränderten Lage und Intensität der Maxima erkennbar ist. Doch genügt bereits ein Zusatz von 2 % Wasser, um eine völlige Umwandlung des Kations in das Carbinol zu bewirken. Bei 1 % Wasserzugabe sind beide Moleküle etwa im Verhältnis 1:1 vorhanden.

Die gleiche Wirkung hat übrigens der Zusatz von Methanol, doch ist hiervon etwa die doppelte Menge nötig. Die bei Anwesenheit von Wasser- bzw. Methanolspuren erhaltenen Spektren stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Das Carbinol und der Methyläther weisen also das gleiche Spektrum auf. Da im Methanol noch etwas Wasser enthalten ist (maximal 10^{-2} %), könnte man zwar auch vermuten, daß diese Restfeuchtigkeit völlige Umwandlung in das Carbinol bewirkt. Theoretisch würde der geringe Wassergehalt (maximal $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Acetonitril mit 4 % Methanol) dazu auch ausreichen. Jedoch würde das nicht die oben erwähnte Beobachtung erklären, daß die ca. 2000-fache Menge Wasser, in reiner Form zugegeben (Acetonitril mit 1 % Wasser) nur unvollständige Carbinol-

bildung bewirkt.

Durch Ansäuern kann man die solvolytische Wirkung von kleineren Methanol- und Wassermengen in Acetonitril aufheben. Die Kationenspektren der TPC-Verbindungen (mit Ausnahme der OH- und der NMe-Reihe) wurden daher in reinem Acetonitril (Uvasol; MERCK) unter Zusatz von ca. 0.5 % konz. HClO_4 aufgenommen. Für die Carbinolspektren diente Acetonitril/Wasser (1+1), bzw. Acetonitril/Phosphatpuffer pH 7 (1+1). Das letztgenannte Gemisch war für die basischeren methyl- und alkoxy-substituierten Vertreter nötig, die zwischen den beiden unterschiedlichen Gruppen eine Mittelstellung einnehmen.

Die so erhaltenen Meßwerte sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefaßt. Die Spektren aller Kationen sind recht ähnlich strukturiert: Dem zwischen 307 und 431 nm liegenden Maximum ist eine zweite Bande vergleichbarer Extinktion benachbart. Die längerwellige dieser beiden Banden soll künftig mit A, die kürzerwellige mit B bezeichnet werden. Manchmal ist eine von ihnen auch nur durch eine Schulter angedeutet. Mit zunehmendem Donatoreffekt der Substituenten verschiebt sich im allgemeinen das Intensitätsverhältnis beider Banden in einer Weise, daß die längstwellige Bande A auch absolut stärker wird. Beim Kation NMel ist B sogar völlig verschwunden.

TPC-Kationen absorbieren durchweg bei kürzeren Wellenlängen als die entsprechenden Triphenylmethyl-Verbindungen. Eine Betrachtung auf der Grundlage einfacher HMO-Rechnungen (vgl. Abschnitt 5) liefert dafür eine qualitative Erklärung. Die Differenzen zwischen den Energien des höchsten besetzten (ϵ_1) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (ϵ_{-1}) sind in der TPC-Reihe regelmäßig größer als in der Triphenylmethyl-Reihe. Beispielsweise ist die dem $\text{N} \rightarrow \text{V}_1$ -Übergang entsprechende Energiedifferenz $\epsilon_1 - \epsilon_{-1}$ bei NMe_2 1.04 B, bei Malachitgrün dagegen nur 0.53 B. Demzufolge liegt auch die Wellenzahl des längstwelligen Maximums von Malachitgrün viel niedriger, nämlich bei 16050 cm^{-1} ($\lambda_{\text{max}} = 623 \text{ nm}$). Das HUECKEL-Verfahren zeigt weiter, daß sich bei den unsymmetrisch

Tabelle 5

Absorptionsmaxima $\lambda_{\max}$ (log ϵ) der TPC-Kationen
(Wellenlängen in nm)

Verbin- dung	A	Bezeichnung der Banden ¹⁾	C	D	Lösungsmit- tel ²⁾
H3	320 (4.62)	<u>307</u> (4.67)	255 (4.21)	230	a
CN1	<u>316</u> (4.72)	<u>307</u> (4.72)	263 (4.29)	217	b
C11	324 (4.67)	312 (4.72)	262 (4.20)	219	b
C12	331 (4.70)	<u>317</u> (4.74)	267 (4.19)	220	b
C13	337 (4.74)	<u>321</u> (4.77)	270 (4.23)	226	b
Br1	326 (Sch)	<u>315</u> (4.76)	263 (4.24)	219	b
Br2	332 (Sch)	<u>321</u> (4.87)	277 (Sch)	220	b
Br3	341 (4.88)	<u>324</u> (4.89)	279 (4.33)	228	b
Me1	327 (4.67)	<u>312</u> (4.70)	259 (4.17)	219	b
Me2	332 (4.74)	<u>316</u> (4.76)	262 (4.25)	220	b
Me3	336 (4.74)	<u>320</u> (4.75)	264 (4.24)	225	b
OMe1	<u>342</u> (4.69)	331 (Sch)	274 (4.23)	233	c
OMe2	<u>354</u> (4.76)	341 (Sch)	[253 (3.99)]	235	c
OMe3	<u>362</u> (4.95)	345 (4.90)	280 (4.26)	237	c
OBz1	<u>342</u> (4.72)	333 (Sch)	274 (4.22)	234	c
OBz2	<u>356</u> (4.82)	342 (4.75)	[252 (3.99)]	237	b
OBz3	<u>364</u> (4.94)	345 (4.89)	281 (4.26)	237	b
OH1	<u>341</u> (4.65)	327 (Sch)	273 (4.16)	224	c
OH2	<u>351</u> (4.70)	342 (Sch)	271 (4.34)	235	c
OH3	<u>361</u> (4.76)	346 (4.73)	280 (4.12)	229	c
NMe1	<u>404</u> (4.72)	-	267 (4.65)	225	c
NMe2	<u>431</u> (4.92)	348 (4.23)	258 (4.27)	-	c

¹⁾ Die jeweils stärkste Bande ist unterstrichen.

²⁾ Lösungsmittel a: Acetonitril/Aethanol/HCl
(Daten nach R. BRESLOW und J. YUAN (40))

b: Acetonitril/ HClO_4 (199+1)

c: 23-proz. Ethanolischer Puffer

Tabelle 6

Längstwellige Absorptionsmaxima λ_{max} (log ϵ) der TPC-Carbinole
(Wellenlängen in nm)

Verbin- dung				Lösungs- mittel ¹⁾
CN1	317 (4.44)	301 (4.47)	286 (4.37)	a
Cl1	317 (4.36)	302 (4.46)	292 (Sch)	a
Cl2	322 (4.42)	306 (4.49)	294 (Sch)	a
Cl3	327 (4.45)	310 (4.42)	296 (4.42)	a
Br1	317 (Sch)	306 (4.52)	293 (Sch)	a
Br2	323 (4.57)	307 (4.63)	296 (Sch)	a
Br3	330 (4.58)	313 (4.66)	299 (Sch)	a
Me1	320 (4.39)	304 (4.47)	291 (4.38)	a
Me2	322 (4.48)	306 (4.55)	292 (4.46)	a
Me3	324 (4.45)	308 (4.52)	292 (4.41)	a
OBz2	334 (4.46)	318 (4.54)		a
OBz3	336 (4.60)	319 (4.65)		a
NMe1	357 (4.38)			b
NMe2	393 (4.49)	368 (4.50)		b

¹⁾ Lösungsmittel a: Acetonitril/Wasser bzw. Puffer 7 - 8
b: 23-proz. äthanolischer Puffer.

substituierten TPC-Kationen (z.B. Cl1 und Cl2) der Eigenwert ϵ_{-2} nur sehr wenig von ϵ_{-1} unterscheidet, während das bei den Triphenylmethyl-Verbindungen nicht der Fall ist. Hier könnte ein Grund für die Aufspaltung des Hauptmaximums in die Banden A und B zu suchen sein, für die man in der Triphenylmethyl-Reihe keine Entsprechung findet. Es sei hier aber schon vorweggenommen, was in Abschnitt 5 noch eingehender erörtert wird, nämlich, daß die einfache HUECKEL-Methode nur ein recht rohes Modell liefern kann. So braucht es nicht zu verwundern, daß auch H3 und die symmetrisch substituierten TPC-Kationen diese Aufspaltung in A und B zeigen, während nach der Rechnung die beiden untersten unbesetzten Niveaus ent-

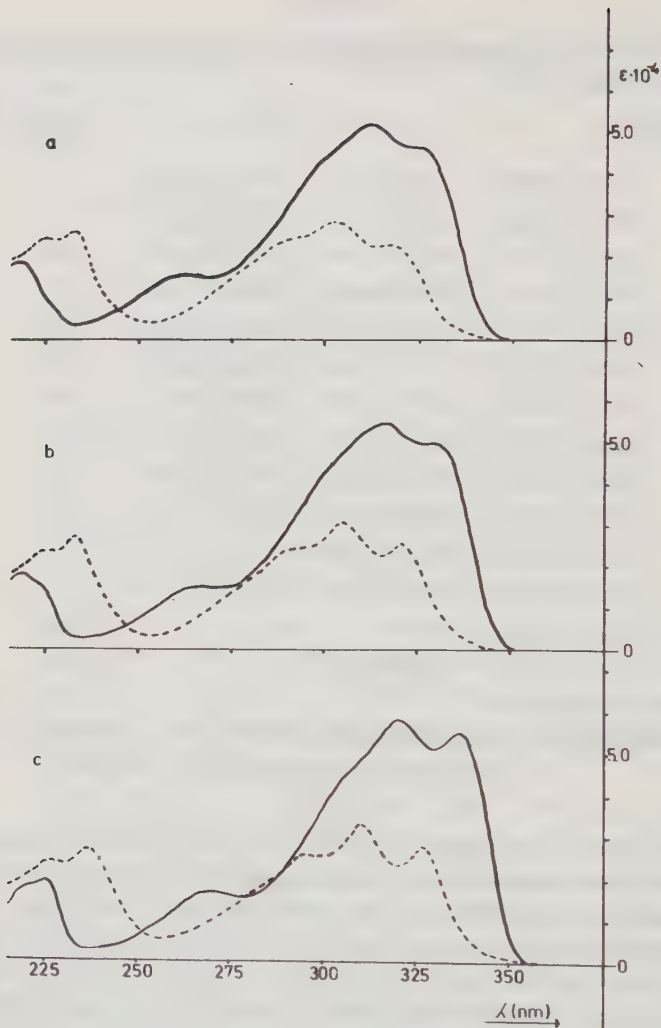


Abb. 5: Elektronenspektren einer TPC-Reihe. Das Beispiel zeigt Cl 1 (a), Cl 2 (b) und Cl 3 (c).
Kationen: ——— , Carbinole: - - - - -

artet sein sollten.

Die Aufspaltung der ersten Bande in die Maxima A und B könnte aber auch sterische Gründe haben, die natürlich in der HMO-Methode, die mit einem ebenen Konjugationssystem rechnet, nicht zum Ausdruck kommen. Die Auswirkungen, die das mögliche Auftreten rotationsisomerer Formen auf die Elektrospektren haben würde, sind bereits in der Diplomarbeit (22) eingehend diskutiert worden, so daß hier nicht näher darauf eingegangen werden muß.

Die für die TPM-Farbstoffe so bewährte Theorie von G.N.LEWIS (41), nach der das bei kleineren Wellenlängen liegende zweite Maximum, die sog. γ -Bande (Malachitgrün: $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$), auf eine Anregung in Richtung der kleineren (γ -)Achse des Konjugationssystems zurückzuführen ist, scheint hier nicht anwendbar. Eine γ -Bande, die nur bei unsymmetrisch substituierten Vertretern erscheint, existiert nämlich in der TPC-Reihe nicht, wie ein Blick auf Tabelle 5 lehrt. Die Bande C, die nach ihrer Lage dafür in Frage kommen könnte, ist auch bei H3 und den symmetrischen trisubstituierten Verbindungen aufzufinden. Dagegen ist sie bei OMe2 und OBz2, also zwei Substanzen des Malachitgrüntyps, bei denen eine γ -Bande erwartet wird, sogar auffällig schwach. Die bei etwa 37000 cm^{-1} liegenden Maxima (C) können also nicht als γ -Banden aufgefaßt werden.

Wie bei Triphenylmethyl-Farbstoffen kann auch hier in stark sauren Lösungen durch Bildung von Oxonium- oder Ammoniumionen eine Blockierung von Auxochromen eintreten. Besonders auffällig ist diese Erscheinung bei den dimethylamino-substituierten Verbindungen, wie Abb. 6 zeigt. In 6 N HCl ist ein Auxochrom ausgeschaltet und das Maximum wird von 431 nach 407 nm verschoben (NMe1 mit nicht blockiertem Auxochrom absorbiert bei 404 nm). In noch stärker saurer Lösung sind schließlich zwei Ammoniumgruppen im Molekül vorhanden und das Spektrum weist in Struktur und Bandenlage große Ähnlichkeit mit elektronenacceptor-substituierten TFC-Kationen auf (vgl. Abb. 5).

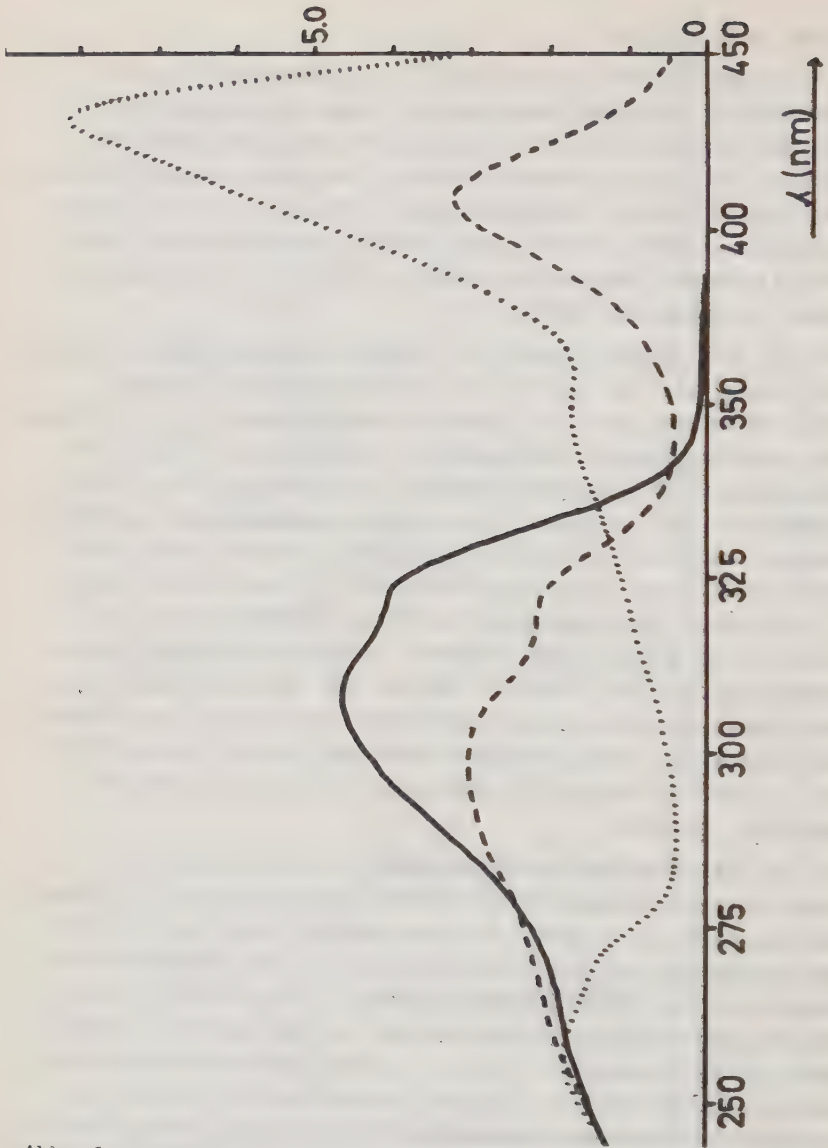


Abb. 6: Änderung des Elektronenspektrums von NMe_2 in stark sauren Lösungen (..... bei pH 7.4; ---- in 6 N HCl; — in 11 N HCl)

Andere Erscheinungen beobachtet man bei den hydroxysubstituierten TPC-Verbindungen im alkalischen Medium. Im Bereich pH 7 - 10 setzt die Bildung von Phenolat anionen ein, was sich bereits äußerlich durch eine kräftige Gelbfärbung zu erkennen gibt. Bei OHL ist damit eine schnelle Zersetzung verbunden, während das di- und besonders das trisubstituierte Homologe demgegenüber bemerkenswert beständig sind. In $2 \cdot 10^{-5}$ molaren gepufferten Lösungen von OH³ war bei 25°C die Extinktion nach folgenden Zeiten ($t_{1/2}$) auf die Hälfte des Anfangswertes gesunken:

pH	11.1	$t_{1/2}$ (Stunden)	580
	12.0		66
	13.0		5

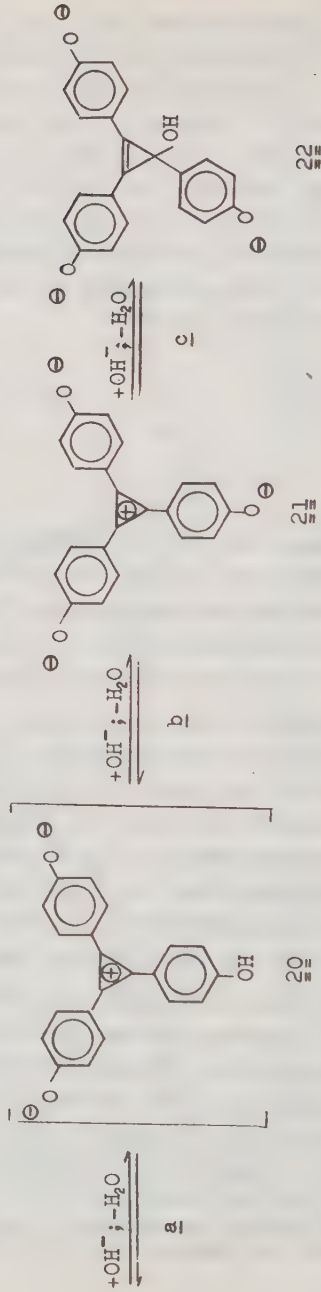
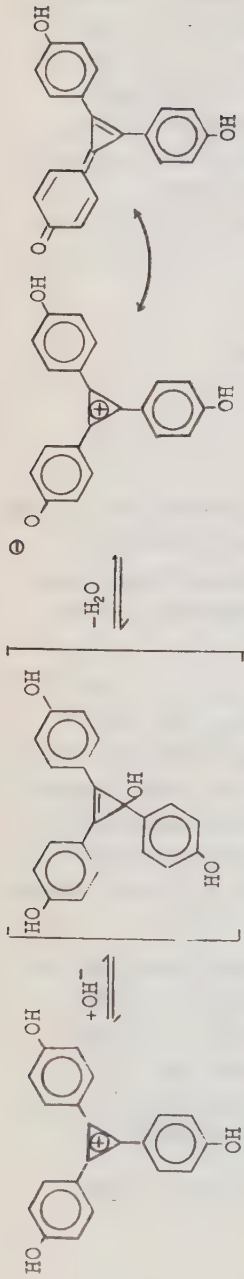
Formal kann man beim Übergang ins alkalische Gebiet die in dem Schema auf S.46 für OH³ dargestellten Vorgänge annehmen.

Mit Ausnahme der Ladungsstufe ± 0 ist in dem Reaktionsschema auf die Wiedergabe weiterer mesomerer Grenzformeln oder anderer Hydratationsstufen verzichtet worden.

Man beobachtet vom stark sauren Bereich bis zu pH 4.8 das Spektrum des reinen Kations mit dem Maximum bei 361 nm. Dann setzt, erkennbar an der Ausprägung einer Bande bei 386 nm, die reversible Bildung des Chinopropens 19 ein. Dem Carbinol entsprechende Maxima, die in Analogie zu den Verbindungen der OMe- und OBz-Reihe bei ≈ 335 und 320 nm auftauchen sollten, sind nicht feststellbar ¹⁾. Die Carbinolstufe 18 (hydratisierte Form von 19) ist also nur hypothetisch.

19, das durch Behandlung von OH³)Br mit Triäthylamin auch in Substanz gewonnen werden kann (vgl. Abschnitt 4.3), fällt hier wegen seiner Schwerlöslichkeit schnell aus. Oberhalb pH 7.2 geht 19 unter Phenolatbildung in Lösung. Dabei verschiebt sich das Maximum zu $\lambda_{\max} = 412$ nm (vgl. auch Abb. 11 auf S.58). Auch für die Existenz von 20 gibt es keinen

¹⁾ Eine schwach ausgeprägte Bande bei 314 nm geht nachher in die 308 nm-Bande von 19 über.



(Ladungsstufe: + 1)

(Ladungsstufe: ± 0)

(Ladungsstufe: ± 0)

(Ladungsstufe: - 2)

(Ladungsstufe: - 3)

(Ladungsstufe: - 1)

(Ladungsstufe: - 2)

experimentellen Beweis. Bei der potentiometrischen Titration einer Suspension von OH3 in 50-proz. Acetonitril oder Methanol erfolgt nach Zusatz von einem Aequivalent Lauge eine starke Potentialänderung. Erst nachdem weitere zwei bis drei Aequivalente Lauge zugegeben worden sind, wird die Lösung klar und die Kurve zeigt einen weiteren, wesentlich schwächer ausgeprägten Wendepunkt. Die Dissoziationskonstanten für die Vorgänge a und b (vgl. Formelschema auf S. 46) müssen sich also nur wenig unterscheiden. Daß bei der Titration immer deutlich mehr als zwei Aequivalente Lauge zwischen erstem und zweitem Sprung verbraucht werden, zeigt, daß auch der Vorgang c und die Bildung von 22 eine Rolle spielen kann. In Tabelle 7 sind die bei den Phenolatanionen der OH-Reihe beobachteten Maxima zusammengestellt.

Tabelle 7

λ_{max} -Werte (in nm) und Extinktionen ($\log \epsilon$) im alkalischen Bereich

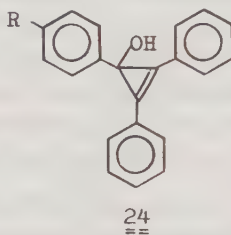
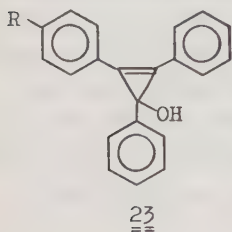
Verbindung					Puffer pH
OH1	379 (-)				7.3
OH2	398 (4.93)		302 (4.15)	247 (4.27)	10.1
OH3	412 (4.96)	391 (Sch)	308 (4.37)	251 (4.06)	10.6

Ein Vergleich mit den Daten der Tabelle 5 (S. 40) lehrt, daß die Hauptbanden von OH2 und OH3 beim Uebergang vom Kation ins Anion batho- und hyperchrom verschoben werden. Es zeigen sich also die gleichen Phänomene, die von den analogen TPM-Farbstoffen Benzaurin und Aurin seit langem bekannt sind.

Hier wie dort würde in der Sprache der "Valence bond"-Theorie der Grund für die Erscheinungen in den im Anion zusätzlich auftretenden mesomeren Grenzstrukturen zu suchen sein.

Nach der HMO-Theorie wird mit dem Ersatz der Hydroxylgruppen durch den anionischen Sauerstoff eine Störung in das Molekül eingeführt. Durch diese Störung müßten sich das oberste be-

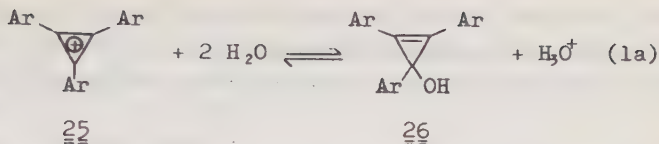
setzte und das unterste unbesetzte Molekülorbital einander nähern. Dabei vermindert sich die aufzuwendende Energie für den $N \rightarrow V_1$ -Elektronenübergang. Bei der einfachen HUECKEL-Rechnung wird diese Annahme qualitativ bestätigt. Die Differenzen der Energieeigenwerte $\epsilon_1 - \epsilon_{-1}$ sinken von 1.210 auf 1.201 B (OH₂) bzw. von 1.207 auf 1.197 B (OH₃).



Die Spektren der Carbinole sind im Hinblick auf die Tatsache interessant, daß sich bei mono- und disubstituierten Carbinolen zwei Isomere (z.B. 23 und 24) vorhersehen lassen. Deren Konzentrationen sollten sich gemäß den Werten ihrer Freien Energien ΔF miteinander im Gleichgewicht befinden. Da sich das in den isomeren Carbinolen vorhandene Stilben-Konjugationssystem jeweils um einen Substituenten unterscheidet, könnten die Spektren der Carbinole von H₃ und trisubstituierten Carbinolen andererseits im Typ verschieden sein. Letztere sollten unschärfer strukturierte Banden aufweisen. Bei vielen Vertretern ist ein solcher Unterschied zu sehen, z.B. in der OlMe- und der OBz-Reihe. Doch gibt es auch Ausnahmen, z.B. Cl₂ (vgl. Abb. 5, S.42). Hier liegen wahrscheinlich die Absorptionen des Mono- und des Dichlorstilbensystems nahe beieinander.

4.2 Die Stabilität der TPC-Kationen

Zwischen TPC-Kationen (25), die als Lewis-Säuren aufzufassen sind, und Triphenyl-cyclopropenolen (26), den dazu konjugierten Pseudobasen, stellt sich in wasserhaltigen Medien ein Gleichgewicht ein :



Seine Lage wird durch den pK_{R^+} - Wert beschrieben:

$$\text{pK}_{\text{R}^+} = - \log K_{\text{D}} \quad (2)$$

$$\text{wobei} \quad K_{\text{D}} = K_{\text{D}}' \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \frac{a_{\text{ROH}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{R}^+}} \quad (3)$$

die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist. K_{D} ist also von der Aktivität des Wassers in den verwendeten Lösungsmitteln abhängig. Daher sind die Gleichgewichtskonstanten nur vergleichbar, wenn sie im gleichen Medium bei ähnlichen Konzentrationen gemessen werden.

Mit dieser Einschränkung stellen dann die pK_{R^+} -Werte (im folgenden kurz pK -Werte genannt) ein Maß für die Stabilität der Kationen dar. Unter "Stabilität" werden wir in diesem Zusammenhang also nur die Tendenz der fraglichen Verbindungen verstehen, in dem obigen Gleichgewicht (1) als Kationen vorzuliegen. Die so definierte Stabilität hat also nichts mit der thermischen Beständigkeit oder der Resistenz gegen ringöffnende Reagenzien zu tun!

pK -Bestimmungen ermöglichen Aussagen über die stabilisierende Wirkung verschiedener Substituenten und gestatten so für den vorliegenden Fall eine Prüfung der HAMMETT-Beziehung. Darüberhinaus erlauben sie einen Vergleich von KO -Berechnungen mit experimentellen Daten. Daher wurden alle dargestellten TPC-Kationen potentiometrisch in 50-proz. Acetonitril vermessen. Einige Substanzen wurden zusätzlich in 23-proz. äthanolischen Puffern spektrophotometrisch unter-

sucht. Die Wahl dieser Medien erfolgte, um den Vergleich mit bereits vorliegenden Messungen (11; 16; 22) zu ermöglichen. Die Temperatur betrug bei allen Messungen 25°C.

4.21 Spektrophotometrische pK-Wert-Bestimmungen

Aus den Gleichungen (2) und (3) ergibt sich, daß der pK-Wert der pH-Wert ist, bei dem die Hälfte der Kationen in das kovalente Carbinol umgewandelt ist:

$$pK = - \log \frac{a_{ROH}}{a_{R^+}} + pH \quad (4)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Aktivitätskoeffizienten von R^+ und ROH gleich sind, können die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzt werden. Da sich die Absorptionsmaxima von Kation und Carbinol meist deutlich unterscheiden, können Konzentrationen der Kationen bei verschiedenen pH-Werten durch Extinktionsmessungen bei der Wellenlänge des Kationenmaximums bestimmt werden. Nach dieser Methode wurden die Perchlorate von OH2, OH3, NMel und NMe2 vermessen. Da hierbei der pH-Bereich von 2 bis 12 überstrichen werden mußte, wurde ein modifizierter Puffer nach T.TEORELL und E.STENHAGEN (42) verwendet, der als einziger diese große Spanne verschiedener Wasserstoffionenkonzentrationen bietet. Da seine Ionenstärke anders ist als die der bisher benutzten Gomori-Puffer (11; 22), wurde eine Kontrollmessung mit OHL angeschlossen. Der pK-Wert von 4.33 ± 0.16 ¹⁾ stimmte sehr gut mit dem in Gomori-Puffern gemessenen Wert von 4.36 ± 0.37 überein, so daß diese Messungen mit den vorangegangenen direkt vergleichbar sind. Die Einzelheiten sind im experimentellen Teil näher beschrieben.

¹⁾ Alle hier und im folgenden angegebenen Streuungen sind mit Hilfe des t-Tests für das 10 %-Niveau berechnet, d.h. der wahre Wert liegt mit 90-proz. Wahrscheinlichkeit innerhalb des angegebenen Intervalls.

Trägt man die Extinktionskoeffizienten gegen die gemessenen pH-Werte auf, so resultiert die in Abb. 7 dargestellte Kurve. Aus ihr kann der pK-Wert direkt abgelesen werden, wenn man vom Wendepunkt der Kurve das Lot auf die Abszissenachse fällt. Hier wurde ein anderer Modus angewandt, der zusätzlich Aussagen über die Zahl der am Prototropiegleichgewicht beteiligten Wasserstoffionen liefert. Dazu hat man zu beachten, daß

$$\frac{c_{\text{ROH}}}{c_{\text{R}^+}} \text{ auch durch } \frac{\epsilon_{\text{R}^+} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{\text{ROH}}}$$

ausgedrückt werden kann. ϵ sind die gemessenen Extinktionen, ϵ_{R^+} und ϵ_{ROH} ergeben sich aus den Maximal- bzw. Minimalwerten im pH/ ϵ -Diagramm. Mit Gleichung (4) resultiert dann :

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{\epsilon_{\text{R}^+} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{\text{ROH}}} \quad (5)$$

Die in Abb. 8 durch die Punkteschar gelegte Ausgleichsgerade schneidet die Abszissenachse beim pK-Wert. Die so berechneten Werte sind mit den Steigungen b der Regressionsgeraden in Tabelle 8 zusammengefaßt. Da keine der Steigungen b signifikant von 1 abweicht, ist jeweils nur ein Proton am Gleichgewicht beteiligt.

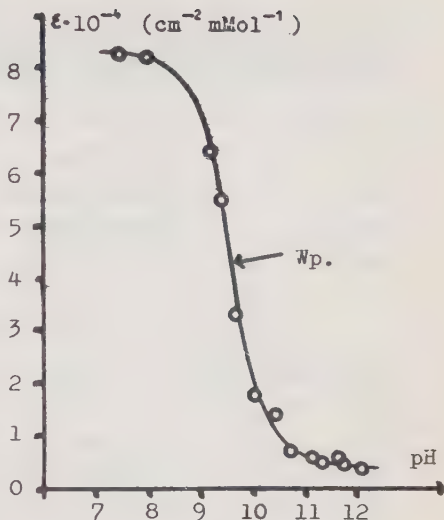


Abb.7:

Molare Extinktion von NMe₂ in Abhängigkeit vom pH-Wert (gemessen bei $\lambda_{\text{max}} = 431 \text{ nm}$)

Tabelle 8

Spektrophotometrisch bestimmte pK-Werte und Zahl b der am Prototropiegleichgewicht beteiligten Wasserstoffionen

Verbindung	pK	b
OH2	5.31 $\pm$ 0.42	0.99 $\pm$ 0.19
OH3	[5.9 $\pm$ 1.7]	0.83 $\pm$ 0.44
NMe1	6.34 $\pm$ 0.30	1.16 $\pm$ 0.12
NMe2	9.59 $\pm$ 0.50	1.05 $\pm$ 0.10

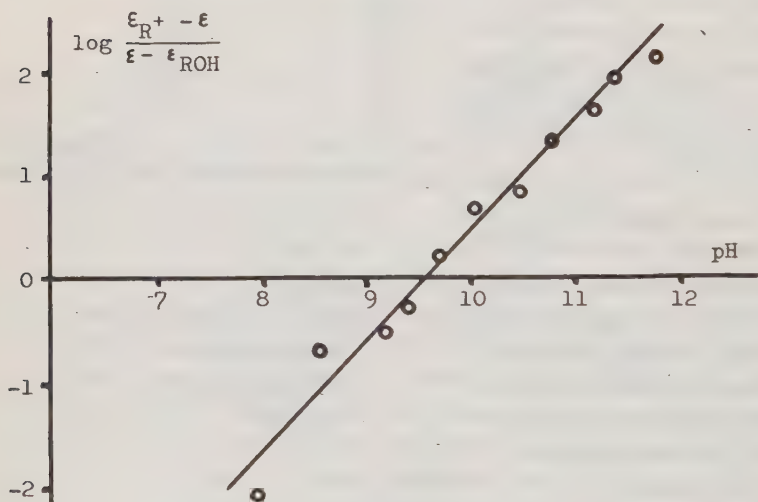


Abb.8 pK-Wertbestimmung aus spektrophotometrischen Daten von NMe2

Der pK-Wert von OH3 ist ziemlich ungenau, da im Untersuchungsbereich die Ausfällung des schwer löslichen 1.2-Di-(p-hydroxyphenyl)-3-chino-cyclopropens einsetzt (vgl.S. 45). Die Extinktion sinkt dabei schnell ab. Durch Verfolgung der zeitlichen Änderung von ϵ konnte auf $t = 0$, den Zeitpunkt des Zusammengebens von Puffer und Substanzlösung extrapoliert

werden ¹⁾. Die Ausgleichsgerade wurde dann durch die extrapolierten Werte gelegt. Hierbei muß aber berücksichtigt werden, daß man so nicht das Gleichgewicht zwischen Kation und Carbinol, sondern dessen Dehydratationspunkt erfaßt. Der "pK-Wert" von OH₃ ist also mit den übrigen nicht direkt vergleichbar.

Die chemischen Vorgänge bei der Ausfällung des Chinocyclopropens werden in Abschnitt 4.3 diskutiert.

4.22 Potentiometrische pK-Wert-Bestimmungen

Zur potentiometrischen pK-Wert-Bestimmung wurden die Perchlorate in 1.3 bis $2.0 \cdot 10^{-3}$ molarer Lösung (1 Vol. Acetonitril + 1 Vol. 0.1 N NaCl-Lösung) mit 0.1 N Natronlauge titriert. Der pH-Wert wurde dabei mit Hilfe einer Glaselektrode und eines Präzisions-pH-Meters verfolgt. Der pH-Wert beim Halbneutralisationspunkt der resultierenden Titrationskurve wurde als pK-Wert angesehen. Wegen seiner Schwerlöslichkeit ließ sich OH₃ nicht titrieren.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 9 (vgl. S. 54) zusammengestellt.

Die aufgeführten Werte für die HAMMETTsche Substituentenkonstante σ stammen mit Ausnahme von σ_{OBz} aus einer Zusammenstellung von H.H. JAFFÉ (43). σ_{OBz} bestimmten wir selbst durch Ermittlung der Dissoziationskonstanten von p-Benzoy-benzoesäure in 50-proz. Acetonitril nach der potentiometrischen Methode (pK = 5.95). Benzoessäure hatte unter diesen Bedingungen einen pK-Wert von 5.58.

¹⁾ Die Einstellung der Cyclopropenylium-Cyclopropenol-Gleichgewichte scheint sehr schnell vor sich zu gehen. Die Beobachtungen an anderen TPC-Verbindungen zeigten, daß von der ersten Messung ab (d.h. nach 2 Minuten) die Extinktion konstant blieb, sofern keine Nebenreaktionen eintraten. Daher ist eine solche Extrapolation berechtigt.

Tabelle 9

Potentiometrisch bestimmte pK-Werte von TPC-Verbindungen

p-Substi- tuent	Substituentenzahl			HAMMETTsche σ -Konstante
	1	2	3	
CN	2.87	-	-	+ 0.628
Br	2.94	2.85	2.96	+ 0.232
Cl	2.97	2.95	2.95	+ 0.227
(H)	-	-	3.06	$\pm$ 0
CH ₃	3.35	3.84	4.37	- 0.170
OCH ₃	4.02	5.28	6.71	- 0.268
OH	4.38	6.04	-	- 0.357
O-CH ₂ -C ₆ H ₅	3.83	4.50	6.22	- 0.37
N(CH ₃) ₂	6.47	9.85	-	- 0.600

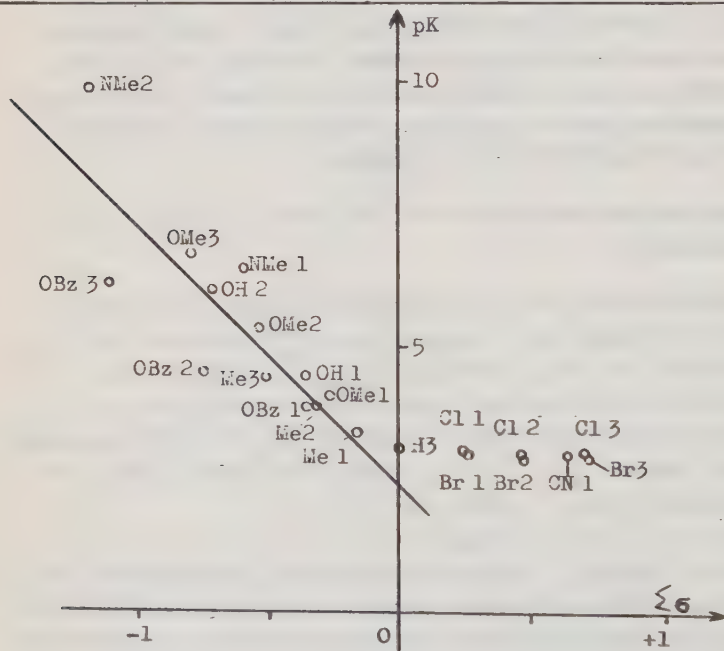


Abb. 9: Potentiometrisch bestimmte pK-Werte der TPC-Verbindungen in Abhängigkeit von der HAMMETTschen σ -Konstante.

In Abb. 9 sind die pK -Werte gegen die HAMMETT-Konstanten aufgetragen, wobei bei n -facher Substitution der n -fache σ -Wert ($\Sigma\sigma$) verwendet wird. Hierbei zeigt sich deutlich, daß pK -Werte < 3 auf diese Weise nicht mehr gemessen werden können, weil sich die nivellierende Wirkung des amphiprotischen Lösungsmittels Wasser bemerkbar macht. Unter den Versuchsbedingungen ist das Hydroniumion nämlich die stärkste existenzfähige Säure. Die TPC-Kationen gehen bereits beim Lösen in die Carbinole über und bilden die äquivalente Menge Hydroniumionen. Daher findet man bei der Titration die Menge des eingesetzten TPC-Perchlorats richtig, titriert aber, wenn man es so ausdrücken will, in Wirklichkeit Perchlorsäure.

Der Beweis für diese Ansicht wird einmal dadurch erbracht, daß auch Salzsäure unter diesen Bedingungen einen " pK -Wert" von ≈ 3 hat. Zum anderen zeigen die UV-Spektren, daß die stärker sauren TPC-Verbindungen in 50-proz. Acetonitril tatsächlich als Carbinole vorliegen (vgl. Abschnitt 4.13). Da die Meßlösungen für die Spektroskopie stärker verdünnt sind, werden dabei auch noch TPC-Verbindungen mit $pK \approx 4$ hydrolysiert. pK -Wert-Bestimmungen an halogen- und cyansubstituierten Verbindungen lassen sich also nur in einem schwächer basischen Lösungsmittel durchführen.

Legt man durch die übrigen Punkte eine Ausgleichsgerade, wie in Abb. 9 dargestellt, so ergibt sich aus ihrer Steigung die HAMMETT-Reaktionskonstante $\rho = -(4.9 \pm 1.5)$.

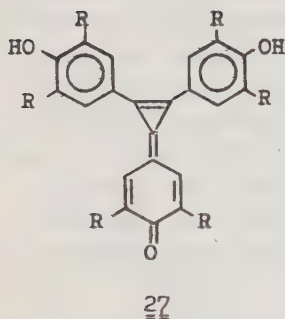
Interessant ist der Vergleich mit analogen Werten anderer Carboniumionen. Photometrische Messungen von N.C.DERO, J.J. JARUZELSKI und A.SCHRIESHEIM (44) an p -methoxy-, p -methyl-, p -chlor- und p -nitrosubstituierten Triphenylmethylverbindungen ergeben ein $\rho = -(5.0 \pm 0.3)$. Aus Titrationen von Aryltropylium-Salzen in 50-proz. Acetonitril, die durch C.JUTZ und F.VOITHELEITNER (16) ausgeführt wurden, resultiert ein $\rho = -(3.8 \pm 1.2)$. Hierbei ist (durch hereinnahme und Auslassung einiger Werte) der von den Autoren nicht berücksichtigte "levelling effect" des Lösungsmittels mit in Betracht gezogen worden, wodurch sich eine andere als die in der er-

wähnten Arbeit angegebene Steigung der Regressionsgeraden ($g = -2.4$) ergibt.

Die Unterschiede der Reaktionskonstanten sind gering. Das läßt erkennen, daß die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Elektronendichteveränderungen am Reaktionszentrum in allen drei Fällen etwa gleich groß ist.

Eine Betrachtung der pK -Werte auf der Grundlage der HMO-Berechnungen folgt in Abschnitt 5.

4.3 Di-(p-hydroxyphenyl)-chinocyclopropen



a) $R = H$

b) $R = C(CH_3)_3$

Wie bereits erwähnt, bildet sich 1,2-Di-(p-hydroxyphenyl)-chinocyclopropen (27a) analysenrein bei der Behandlung von methanolischer OH_3 Br-Lösung mit Triäthylamin. Ferner trat es bei den spektral-analytischen Untersuchungen und der pK -Wert-Bestimmung (hier als Störungsfaktor) auf. Die Bildung von 27a ist reversibel. Mit Säure wird das Kation OH_3 zurückgebildet.

27a stellt eine kanariengelbe, unschmelzbare Substanz dar, (Zersetzung ab $345^\circ C$, Verkohlung tritt erst gegen $460^\circ C$ ein) die in den üblichen Solventien vollkommen unlöslich ist. Am besten löst es sich (außer in Laugen) in Hexamethylphosphorsäuretriamid, weniger in N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulf-oxid und schlecht in Pyridin. In dieser Eigenschaft unterscheidet es sich auffallend von seinem Hexa-tert.-butyl-Derivat 27b, das von R.WEST und D.C.ZECHER (20) beschrieben wurde. 27b ist z.B. auch in Benzol oder Chloroform löslich. Im Ultrarotspektrum von 27a (Abb. 10) finden sich die für Chinocyclopropene typischen Banden bei 1835 und 1600 cm^{-1} (20).

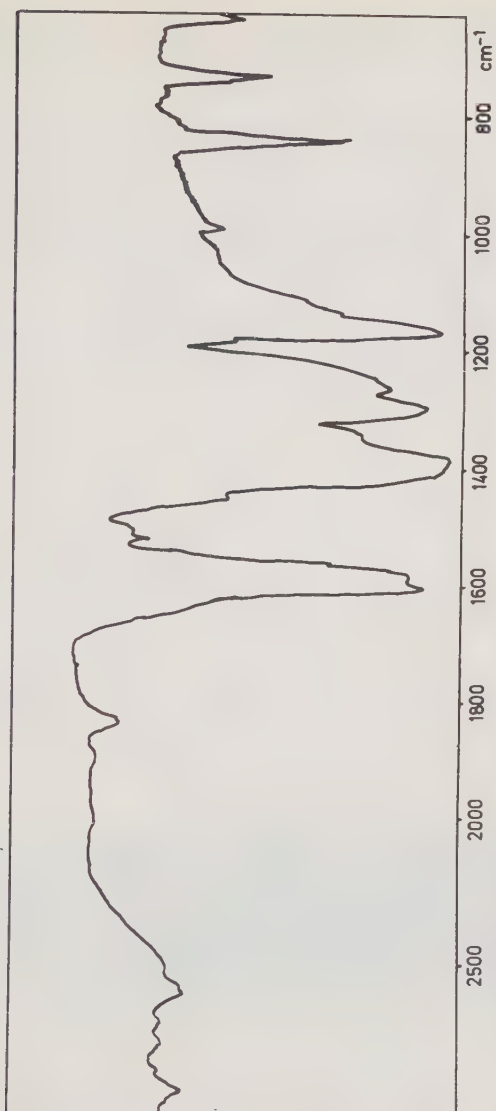


Abb. 10: Ultrarotspektrum von 1.2-Di-(p-hydroxyphenyl)-3-chino-cyclopropan ($\bar{2}\bar{7}\bar{a}$)
K3r-Preßling.

Eine OH-Valenzschwingungsbande ist nicht sicher identifizierbar. Möglicherweise ist sie so breit, daß sie übersehen wird.

In 23-proz. äthanolischen gepufferten Lösungen von OH₃ konnte zwischen pH 4.8 und 7.2 eine bei 386 nm liegende Bande beobachtet werden, die infolge der sofort einsetzenden Ausfällung von 27a jedoch nur kurze Zeit sichtbar war. DMSO-Lösungen von 27a, das mit Hilfe von Triäthylamin hergestellt worden war, ergaben ein Elektronenspektrum, das als eine Kombination der Spektren von 27a und seinem Dianion aufgefaßt werden kann (Abb. 11).

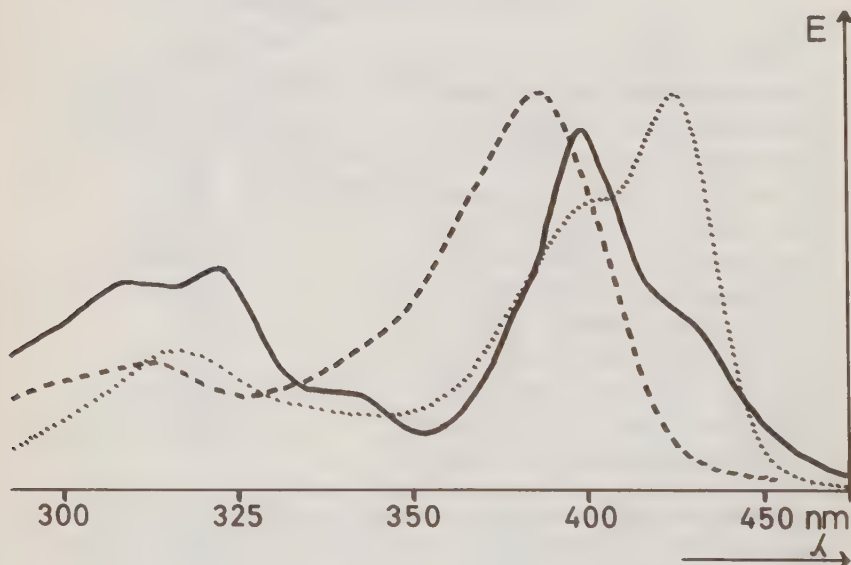


Abb. 11: Elektronenspektren von 1,2-Di(p-hydroxyphenyl)-3-chino-cyclopropen (27a).

— in DMSO, in DMSO und Natronlauge, ---- in 23-proz. äthanolischem Puffer pH 6.6 (3 Minuten nach Zusammengeben von Puffer und OH₃)ClO₄-Lösung).

Die Konzentrationen der drei Lösungen sind nicht gleich.

Wir deuten diese Befunde so, daß das durch Deprotonierung von OH_3 entstehende, zunächst monomere $\underline{\underline{27a}}^1$) ($\lambda_{\text{max}} = 386 \text{ nm}$) schnell in ein unlösliches Chinhydron-artiges Polymeres übergeht. Das Monomere ist dadurch ausgezeichnet, daß ein Donor und ein Acceptor in einem Molekül vereinigt sind. Dadurch können hier Donor-Acceptor-Komplexe aus nur einem Bestandteil aufgebaut werden. Da mit dem zweiten Phenolrest ein weiterer Donor im Molekül vorhanden ist, kann dieser als Ansatzpunkt für den Acceptor (die Chinongruppierung) eines zweiten Moleküls dienen usw. Das Makromolekül kann man sich als eine Art Geldrolle vorstellen, bei dem die "Münzen" monomeres $\underline{\underline{27a}}$ sind. Die Wasserstoffbrücke zwischen Hydroxylgruppe und Chinonsauerstoff läuft dann schraubenförmig um (ein Umgang entspricht 3 H-Brücken).

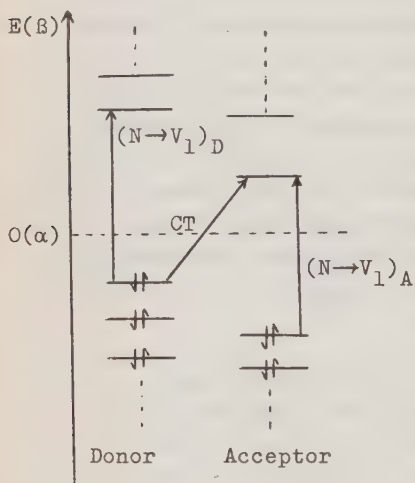
Leider gibt es wenig Möglichkeiten, diese Hypothese experimentell zu stützen. Eine Röntgenstrukturanalyse scheitert daran, daß es bisher nicht gelang, geeignete Kristalle zu züchten. Das DEBYE-SCHERRER-Pulverdiagramm (Abb. 12) beweist jedoch die Kristallinität der Substanz. Interessanterweise finden sich auf der Aufnahme im Gebiet kleiner Streuwinkel auch einige diffuse Ringe. Derartige Reflexe treten bei Stoffen mit Faserstruktur auf, sind aber kein eindeutiger Beweis für sie. Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahme steht also nicht im Widerspruch zu der angenommenen Struktur.



Abb. 12: DEBYE-SCHERRER-Pulverdiagramm von 1.2-Di-(p-hydroxyphenyl)-3-chino-cyclopropen.

¹⁾ Möglicherweise entsteht $\underline{\underline{27a}}$ auch durch Denhydratisierung des OH_3 -Carbinols, jedoch existieren dafür keine spektroskopischen Hinweise

Eine Charge-Transfer-Bande im Elektronenspektrum, wie sie für Komplexe dieser Art charakteristisch ist, kann hier nicht erwartet werden. Nach der Theorie von R.S.MULLIKEN (45)



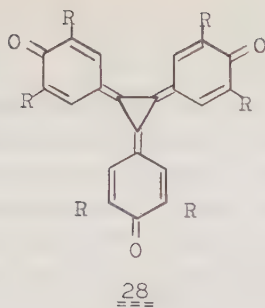
werden diese CT-Banden durch Uebergänge vom höchsten besetzten Orbital des Donors auf das niedrigste unbesetzte MO des Acceptors verursacht. Das nebenstehende Termschema (46) verdeutlicht diesen Sachverhalt. Da sich in unserem Falle die MO's von Donor und Acceptor nicht unterscheiden, sollte im Elektronenspektrum von 27a keine der sonst typischen intensiven und langwelligen CT-Banden auftreten.

Das in DMSO aufgenommene Spektrum (Abb. 11) widerspricht dem nicht, kann jedoch nicht als völlig beweiskräftig gelten. Möglicherweise rührt es nicht

Abb. 13: Termschema eines Charge-Transfer-Komplexes

von einem Polymeren, sondern von einem (zum geringen Teil als Dianion vorliegenden) Monomeren her.

Daß das Hexa-tert.-butyl-Derivat 27b keinen derartigen Komplex zu bilden imstande ist, erklärt sich zwangslos durch die sterische Hinderung, die die tert.-Butyl-Gruppen ausüben. Eine ähnliche Hinderung, diesmal durch die stärker verdrehten Arylreste verursacht, dürfte auch beim Aurin (Di-(p-hydroxyphenyl)-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-methylen) wirksam sein.



a) R = H b) R = C(CH₃),

Versuche, 27a durch Oxydation mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung, Bleidioxid oder Silberoxid in das Trichino-cyclopropan 28a überzuführen, hatten keinen Erfolg. In alkalischer Lösung gab 27a mit K₃[Fe(CN)₆] beim schwachen Erwärmen eine Rotfärbung. Durch Extraktion des eingedampften Rückstandes mit Alkohol und Acetonitril konnte eine geringe Menge eines

blauvioletten Pulvers isoliert werden. Es absorbierte in Methanol/KOH bei 576, 355 und 241 nm. Durch Säuren wurde die Farbe irreversibel zerstört. ESR-spektroskopisch war in der roten Lösung in einem orientierenden Versuch kein Radikal nachweisbar. Eine Reindarstellung war nicht möglich.

Auch in diesem Punkt unterscheidet sich 27a von seinem Hexatert.-butyl-Derivat (27b). Dieses läßt sich nämlich, wie R.WEST und D.C.ZECHER (20) gezeigt haben, ohne Schwierigkeiten auf dem oben angegebenen Weg zu dem beständigen Radialen-[3]-Derivat 28b oxydieren.

5 Diskussion der Ergebnisse auf der Grundlage der HÜCKEL-Methode

Mit dem Existenzbeweis für das Cyclopropenylum-Kation war eine bemerkenswerte Bestätigung der HÜCKELschen Theorie ungesättigter Systeme erbracht worden. R.BRESLOW, dem dieser Erfolg gelang, hat frühzeitig versucht, seine experimentellen Daten auch quantitativ mit den Berechnungen in Einklang zu bringen (11). Wir dehnen seine Betrachtungen auf das von uns gewonnene Material aus. In Anlehnung an R.BRESLOW und H.W. CHANG (11) werden wir die an einer größeren Zahl von TPC-Verbindungen gemessenen pK-Werte mit den berechneten Delokalisierungsenergien ΔE beim Uebergang der Triaryl-cyclopropenole in die entsprechenden Kationen vergleichen. Darüberhinaus werden wir die Frage prüfen, in welchem Umfang die einfache HÜCKEL-Theorie auch zur Deutung der Elektronenspektren herangezogen werden kann.

Die LCAO-Methode HÜCKELscher Näherung wurde am isokonjugierten Modell durchgeführt. Die Ueberlappungsintegrale wurden alle gleich Null gesetzt und die Heteroparameter gemäß dem Vorschlag von A.STREITWIESER jr. (47) gewählt. Die Simulation des induktiven Effekts der Methylgruppen erfolgte durch eine Aenderung des Coulomb-Integrals am direkt benachbarten π -Zentrum $\epsilon_{\alpha} = -0.25 \beta$ (48). Das der Hückelmatrix entsprechende Eigenwertproblem wurde unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse auf einer ICF 1909 für die chlor- und die dimethylaminosubstituierten Verbindungen berechnet. Die übrigen Substituenten wurden durch Störungsrechnung 1. Ordnung berücksichtigt. Dabei ging man von dem ungestörten System H3 (49) aus, um die Systeme der Me-Reihe zu berechnen, bzw. von C11, C12 und C13 für die übrigen Systeme.

Als Aenderung ΔE der Delokalisationsenergie beim Uebergang des Triaryl-cyclopropenols in das entsprechende TPC-Kation bezeichnen wir die Differenz ihrer Gesamt- π -Elektronenenergien (E_{π}): $\Delta E = E_{\pi, \text{Kation}} - E_{\pi, \text{Carbinol}}$. $E_{\pi, \text{Carbinol}}$ ist die Summe der Gesamt- π -Elektronenenergien der isolierten Stilben-

und Arylsysteme. Wo sich zwei isomere Carbinole bilden können, wurde das nach Maßgabe ihrer Gleichgewichtskonzentrationen gewogene Mittel ihrer E_{π} -Werte eingesetzt. Die Gleichgewichtskonzentration ließ sich mit Hilfe des BOLTZMANNschen Energieverteilungssatzes aus der Differenz der unterschiedlichen Gesamt- π -Elektronenenergien der beiden isomeren Carbinole berechnen, wobei für B ein Wert von 32 kcal/Mol zugrunde gelegt wurde.

Die pK-Werte sind bei konstanter Temperatur der Differenz ΔF der Freien Energien von Cyclopropanol und Cyclopropenylum-Kation proportional: $pK = \frac{0.434}{R \cdot T} \Delta F$. In den Betrag von ΔF geht die Änderung der π -Elektronenenergie ΔE nur als eine Größe ein. Andere Größen, die ΔF hier beeinflussen können, sind:

- a) Die Energieänderung beim Uebergang eines trigonal hybridisierten Kohlenstoffatoms am Dreiring in ein tetraedrisches, die mit einer Verminderung der Ringspannung einhergeht.
- b) Die Energieänderung, die bei einer Veränderung der Solvathülle während der Reaktion auftritt. Wegen des Ladungswechsels kann der Effekt in polaren Lösungsmitteln erheblich sein.

Betrachtet man eine Reihe strukturell ähnlicher Stoffe (wie sie in unseren TPC-Verbindungen vorliegt) unter gleichen Reaktionsbedingungen (die bei unseren potentiometrischen pK-Wert-Bestimmungen gewahrt waren), so darf man die Annahme machen, daß die Energiedifferenzen bei Änderungen der Bindungsverhältnisse und der Solvation innerhalb dieser Reihe etwa gleich sind. Unterschiede zwischen den pK-Werten einzelner Verbindungen sollten dann nur auf Unterschiede im Anteil ΔE der Freien-Energie-Änderung beruhen. Nur mit diesen Approximationen stellt ΔE den Zuwachs an π -Elektronenenergie bei der mit Bildung des aromatischen Dreirings einhergehenden Neuverteilung der π -Elektronen des Systems dar. Nur unter der Annahme, daß die Änderung von Hybridisations- und

Solvatationsenergien gegenüber Substituenteneffekten invariant sind, kann man über den Substituenteneinfluß auf die Elektronendelokalisation Aussagen machen.

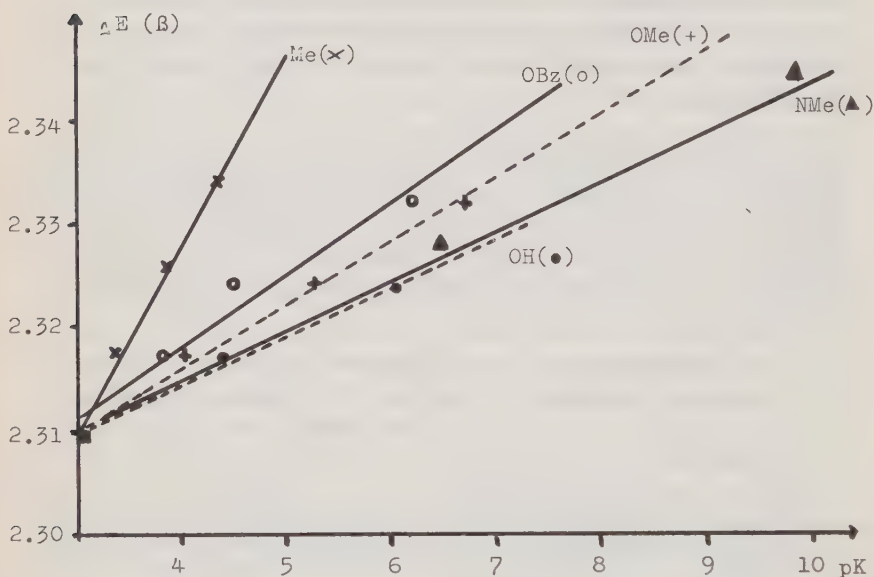


Abb. 14: Beziehungen zwischen den potentiometrisch ermittelten pK -Werten und den nach der einfachen HMO-Methode berechneten Delokalisationsenergien ΔE .

In Abb. 14 sind die potentiometrisch gemessenen pK -Werte gegen die Delokalisierungsenergien ΔE aufgetragen. Unter Einbeziehung von H_3 läßt sich für jede homologe Reihe aus der Steigung b der Ausgleichsgeraden die Beziehung zwischen pK und ΔE ablesen:

Reihe	b (B/pK-Einheiten)	Störungsparameter	
		h_X (B)	k_{XY} (B)
Me	0.0183 ± 0.0051	- 0.25	-
OBz	0.0070 ± 0.0033	2.25	0.8
OMe	0.0061 ± 0.0011	2.25	0.8
NMe	0.0051 ± 0.0011	1.0	0.8
OH	0.0047 ± 0.0030	2.5	0.8

Analog ergibt sich für den Anstieg b' , der unter Verwendung der von uns in 23-proz. Aethanol photometrisch bestimmten pK-Werte (vgl. S.52) und des Literaturwertes für H₃ (11) berechnet wurde:

$$\begin{aligned} \text{NMe-Reihe } b' &= 0.0051 \pm 0.0001 \quad (\text{B/pK-Einheiten}) \\ \text{OH-Reihe } b' &= 0.0056 \pm 0.0006 \quad (\quad " \quad " \quad) \end{aligned}$$

Die Größe von b hängt natürlich von den gewählten Parametern h_X und k_{XY} ab (48). So läßt sich die Me-Reihe mit einem $h_X = -0.1$ B (statt -0.25 B) besser den übrigen Werten anpassen, da dann für $b = 0.0073 \pm 0.0019$ resultiert. R.BRESLOW und H.W.CHANG (11) fanden in der OMe-Reihe mit $h_X = 1$ und $k_{XY} = 1$ sowie mit $h_X = 2$ und $k_{XY} = 1.4$ eine Steigung von 0.024, während $h_X = 1$ und $k_{XY} = 1.4$ den Wert 0.039 B/pK-Einheiten ergab.

Durch geeignete Wahl der Parameter könnte man alle einzelnen in eine gemeinsame Ausgleichsgerade überführen. Das ist jedoch umständlich und bringt keine weiteren Erkenntnisse, denn es ist bereits aus der Darstellung in Abb. 14 ersichtlich, daß die von R.BRESLOW und H.W.CHANG an der OMe-Reihe aufgefundene lineare Beziehung zwischen pK-Werten und den aus HMO-Berechnungen folgenden Delokalisierungsenergien ΔE auch an unserem erweiterten Material eine Bestätigung findet.

Andererseits kann man natürlich über die "Justierung" von Parametern auch zu Aussagen über die relative Größe der elektronischen Effekte kommen. So könnte man z.B. sagen, daß der induktive Effekt der Methylgruppe mit einer Aenderung des

Coulomb-Potentials am direkt benachbarten π -Zentrum um
- 0.25 β sicher überschätzt wird.

Ein Blick auf Abb. 9 (S.54) zeigt, daß eine analoge lineare Beziehung auch zwischen den HAMMETT-Konstanten und den pK -Werten besteht. Auch dort könnte durch eine "Anpassung" der σ -Werte die Streuung um die Ausgleichsgerade wesentlich verringert werden. Die angepaßten σ -Werte wären dann aber nur für unser spezielles Problem optimal.

Noch vorsichtiger als bei der Interpretation der pK -Messungen muß man bei der Deutung der Elektronenspektren mit Hilfe des HÜCKEL-Modells sein. Bei genauer Kenntnis der Energieeigenwerte eines Moleküls müßten die Banden eines Spektrums den Elektronenübergängen auf höhere Niveaus zugeordnet werden können. Präzise Angaben sind hier a priori nicht zu erwarten, denn erstens ist man bei der einfachen Hückelrechnung von einem ebenen System ausgegangen, was beim TPC-Kation ja nicht zutrifft. Zwar läßt sich der geringe Einfluß der Verdrillung der Arylreste durch eine Störungsrechnung leicht berücksichtigen ¹⁾. Schwerer wiegt der Umstand, daß das Modell und das reale Molekül verschiedenen Symmetriegruppen angehören. Obwohl im Modellmolekül mit der Symmetrie D_{3h} und im realen propellerförmigen Molekül mit der Symmetrie C_3 in der HÜCKEL-schen Näherung je 7 nichtentartete und 7 entartete Energieniveaus auftreten, kann ihre Sequenz und ihr Symmetrieverhalten völlig verschieden sein. Zweitens vernachlässigt die hier durchgeführte einfache Hückelrechnung vollständig die Konfigurationswechselwirkung. Wie aus einer Uebersicht von R.ZAHRADNIK (46) hervorgeht, ist diese Vernachlässigung besonders bei nicatalternierenden Systemen von Belang.

Trotz dieser Einschränkung erklärt das einfache HMO-Modell zunächst qualitativ, warum TPC-Kationen durchweg kürzer-

¹⁾ Da das Resonanzintegral mit dem $\cos^2$ des Verdrillungswinkels α abnimmt (>0), beträgt die Störungsgröße δ_B nur - 0.05 β , da $\alpha = 15.6^\circ$ (vgl. S.8).

wellig absorbieren als ihre Triphenylmethyl-Analoga. Bei diesen sind nämlich die Abstände $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_{-1}$ zwischen höchstem besetzten und niedrigstem unbesetzten Zustand kleiner als in der TPC-Reihe (vgl. Tabelle 10 und 11).

Tabelle 10

Wellenzahl der Hauptmaxima ($\tilde{\nu}$) und Energien der $N \rightarrow V_1$ -Übergänge $\Delta\epsilon$ in der Triphenylmethylreihe ¹⁾.

Zahl der p-ständigen Substituenten	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\Delta(B)$
(3 x H)	23200	1.0000
3 x Cl	21500	0.6472
1 x OCH ₃	21000	0.3818
2 x OCH ₃	20000	0.5576
3 x OCH ₃	20750	0.8197
1 x N(CH ₃) ₂	20800	0.3818
2 x N(CH ₃) ₂	16000	0.5252
3 x N(CH ₃) ₂	16900	0.5609

¹⁾ Wellenzahlen z.T. nach (44). Bzgl. der HMO-Rechnung vgl. die Vorbemerkungen auf S. 39.

Feinheiten vermag das einfache Modell jedoch nicht zu erklären. So lassen sich das auf Seite 62 (vgl. auch Tabelle 5) geschilderte Verhalten der sog. A- und B-Banden und die Frequenzunterschiede zwischen ihnen offenkundig nicht durch die Termschemata der Verbindungen deuten (vgl. Tab. 11). Bei H₃ und den trisubstituierten Kationen sind nämlich nach der einfachen HMO-Rechnung die beiden untersten unbesetzten Niveaus entartet, während sie bei mono- und disubstituierten Kationen nicht zusammenfallen. Gleichwohl prägt sich das nicht in den Spektren aus, die ohne Unterschied eine Aufspaltung in A- und B-Banden erkennen lassen (abgesehen von den Verbindungen der NMe-Reihe).

Trägt man die Wellenzahl $\tilde{\nu}_A$ der längstwelligen Bande (bzw.

Tabelle 11

Energieeigenwerte ϵ_j (β) und Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) der längstwelligen Absorptionsmaxima von TPC-Kationen

Verbindung	ϵ_1	ϵ_{-1}	ϵ_{-2}	$\tilde{\nu}_A$	$\tilde{\nu}_B$
H3	0.7551	-0.5043	-0.5043	31250	32570
Br1	0.7443	-0.5043	-0.5101	30670	31750
Br2	0.7343	-0.5072	-0.5130	30120	31150
Br3	0.7249	-0.5130	-0.5130	29330	30860
Cl1	0.7430	-0.5043	-0.5126	30860	32050
Cl2	0.7318	-0.5084	-0.5167	30210	31550
Cl3	0.7213	-0.5167	-0.5167	29670	31350
Me1	0.7325	-0.5043	-0.5311	30580	32050
Me2	0.7099	-0.5207	-0.5535	30120	31650
Me3	0.6874	-0.5535	-0.5535	29760	31250
OMe1	0.7203	-0.5043	-0.5281	29240	30210
OMe2	0.6896	-0.5161	-0.5402	28250	29330
OMe3	0.6618	-0.5402	-0.5402	27620	28990
OBz1	0.7203	-0.5043	-0.5281	29240	30030
OBz2	0.6854	-0.5161	-0.5402	28090	29240
OBz3	0.6618	-0.5402	-0.5402	27470	28990
OH1	0.7228	-0.5043	-0.5273	29330	30580
OH2	0.6942	-0.5157	-0.5389	28490	29240
OH3	0.6682	-0.5389	-0.5389	27700	28900
NMe1	0.5680	-0.5043	-0.5545	24750	-
NMe2	0.5087	-0.5290	-0.5810	23200	(28740)

Schulter) gegen die Energiedifferenz $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_{-1}$ zwischen oberstem besetzten und unterstem unbesetzten Niveau auf, resultiert eine lineare Beziehung $\Delta\epsilon = (0.816 \pm 0.076) + (1.40 \pm 0.27) \cdot 10^{-5} \tilde{\nu}_A$, die lediglich für die dimethylamino-

substituierten Kationen nicht gilt (Abb. 15). Erstaunlicherweise ist der Korrelationskoeffizient $r_{\lambda_{\text{max}}/\Delta\epsilon} = 0.91$ hoch signifikant und kann durchaus mit analogen Werten konkurrieren, die mit Hilfe der aufwendigeren LCI-SCF-Methoden erhalten wurden (46).

Daß trotz der Vereinfachung der Symmetrieverhältnisse und der expliziten Vernachlässigung der interelektronischen Abstoßung eine derartig gute Korrelation zustande kommt, dürfte wieder darauf zurückzuführen sein, daß sich die Näherungen in gleichem Ausmaß und in gleicher Richtung auf alle Kationen auswirken.

Abschließend soll noch eine Hypothese über die Eigenschaften des dreifach dimethylamino-substituierten TFC-Kations NMe_3 aufgestellt werden, dessen Synthese uns bisher noch nicht gelungen ist. Wegen der Sonderstellung von NMe_2 (vgl. Abb. 15) läßt sich für NMe_3 der Wert für $\tilde{\nu}_A$ nur aus einer durch zwei Punkte gelegten Geraden extrapolieren. Zu dem aus der HMO-Rechnung resultierenden $\Delta\epsilon = 1.0431 \beta$ gehört dann ein $\lambda_{\text{max}} = 427 \text{ nm}$. Da NMe_2 bei 431 nm absorbiert, würde das bedeuten, daß ganz analog zu Beobachtungen in der Triphenylmethylreihe ¹⁾ eine geringe hypsochrome Verschiebung des Maximums beim Uebergang vom di- zum trisubstituierten Kation auftreten müßte. Ein solcher Fall würde in der TFC-Reihe ein Novum darstellen.

Für den pK -Wert, der nur noch photometrisch zu bestimmen wäre, lautet die auf der Delokalisationsenergie $\Delta E = 2.364 \beta$ basierende Prognose: $\text{pK} = 13.4$. Aus der einfachen HAMMETT-Beziehung folgt durch Extrapolation der Reihe $\text{H}_3 - \text{NMe}_1 - \text{NMe}_2$ ein pK -Wert von 13.3 (vgl. Abb. 9).

Auch dieses Beispiel von Uebereinstimmung zeigt, daß sowohl die mehr empirisch begründete HAMMETT-Beziehung als auch die theoretisch fundiertere HMO-Rechnung zu ähnlichen Aussagen über die pK -Werte kommen.

¹⁾ Malachitgrün: $\lambda_{\text{max}} = 623 \text{ nm}$, Kristallviolett: $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$. Auch in der Methoxy-Reihe der TFM-Farbstoffe tritt ein analoger Effekt auf (44)

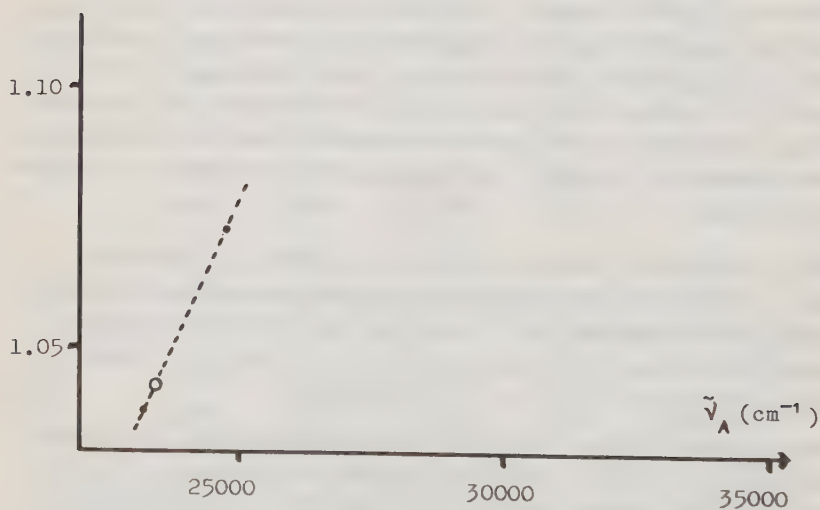
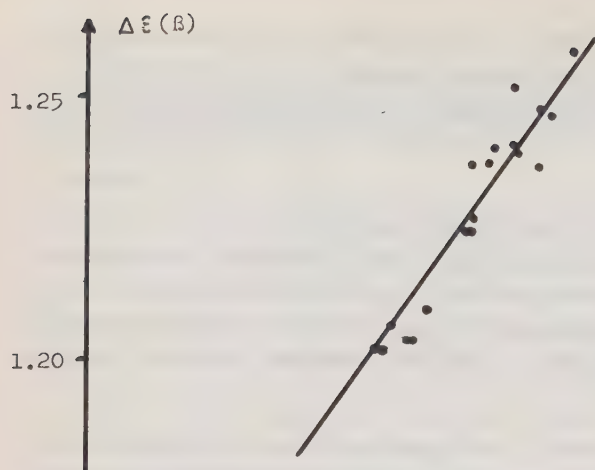


Abb. 15: Beziehung zwischen den berechneten Energien der $N \rightarrow V_1$ -Übergänge $\Delta \epsilon$ und den Wellenzahlen $\tilde{\nu}_A$ (vgl. Tab. 11). Extrapolierte Werte: 0

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

Elektronenspektren: Leitz-Unicam S.P. 800 und Beckman DK-2 (Quarzküvetten mit 1 cm Schichtdicke).

Ultrarotspektren: Leitz Ultrarotspektrograph (wellenlängen-linear), Perkin-Elmer 257 und Beckman IR-12 (beide wellenzahl-linear).

Massenspektren: Varian M-66 Mass Spectrometer.

Kernresonanzspektren: Varian A 60 (Betriebsfrequenz 60 MHz; TMS als interner Standard).

Sorptionsmittel für die dünnschichtchromatographischen Analysen war Kieselgel G (Merck) in einer Schichtdicke von 0.3 mm.

1. p-Benzoxo-benzaldehyd

90 g (0.74 Mol) p-Hydroxy-benzaldehyd, 1.3 l Aceton, 95 g (0.75 Mol) Benzylchlorid, 70 g feingepulvertes Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze Kaliumjodid werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 48 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wird das Aceton abgezogen, 0.6 l Wasser zugegeben und dreimal mit je 0.3 l Benzol extrahiert. Nach dreimaligem Waschen der vereinigten Benzolextrakte mit 10-proz. Natronlauge trocknet man mit Natriumsulfat, filtriert und zieht das Lösungsmittel ab. Der ölige, alsbald kristallin erstarrende Rückstand wird zerkleinert, mit Ligroin und Petroläther gewaschen und über Paraffin i. Vak. getrocknet.

Der Mischschmelzpunkt mit einem nach der Vorschrift von E. WÖRNER (51) hergestellten Präparat zeigte keine Depression.

Ausbeute: 145 g (93 % d.Th.)

Schmp. 68°

2. Benzalchloride ($p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$)

Allgemeine Vorschrift: 0.2 Mol des entsprechenden p -substituierten Benzaldehyds (frisch destilliert oder umkristallisiert) werden in einem Kolben mit 0.3 Mol (63 g) Phosphor(V)-chlorid in kleinen Anteilen versetzt. Dabei tritt eine heftige Reaktion auf, die durch Umschwenken des Kolbens in Eiswasser gemäßigt wird. Danach erhitzt man unter Feuchtigkeitsausschluß zwei bis drei Stunden auf etwa 80°C . Dann wird das Gemisch abgekühlt, schnell mit zerstoßenem Eis verrieben und sofort im Schütteltrichter mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird noch zweimal mit Eiswasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kann das Benzalchlorid im Vakuum destilliert, bzw. aus Ligroin umkristallisiert werden.

Die p -Chlor-, p -Cyano- und p -Nitroverbindung waren bereits auf anderem Wege dargestellt worden. Die Ausbeuten nach dem oben beschriebenen Verfahren betrugen 78 % ($\text{R} = \text{Cl}$), 56 % ($\text{R} = \text{CN}$) und 57 % d.Th. ($\text{R} = \text{NO}_2$). Noch nicht literaturbekannt waren die folgenden Verbindungen:

p -Brombenzalchlorid

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Ausbeute: 39.0 g (81 % d.Th.)

Sdp. 80°C

$\text{C}_7\text{H}_5\text{BrCl}_2$ (239.9) Ber. C 35.04 H 2.10 Br 33.31 Cl 29.55

Gef. C 35.14 H 2.04 Br 33.36 Cl 29.66

p -Acetoxy-benzalchlorid

Weiße Nadeln.

Ausbeute: 39.4 g (90 % d.Th.)

Schmp. $54 - 56^\circ\text{C}$

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Extraktion der benzolischen Lösung mit Sodalösung und mehrere Umkristallisationen aus Ligroin/Benzol. Weiße Nadeln, die jetzt bei $75 - 77^\circ\text{C}$ schmelzen.

$C_9H_8Cl_2O_2$ (219.1) Ber. C 49.34 H 3.68 Cl 32.37
Gef. C 50.52 H 3.53 Cl 33.67

IR (KBr): 1740 cm^{-1} (Arylester; Aldehydbande bei 1700 cm^{-1} verschwunden).

p-Benzoxo-benzalchlorid

p-Benzoxo-benzaldehyd darf nur in gelöstem Zustande mit Phosphor(V)-chlorid umgesetzt werden. Man wendet 0.2 l trockenes Dichlormethan an und verfährt im übrigen wie oben angegeben.

Das Rohprodukt muß sofort mit wenig Aktivkohle aus Ligroin umkristallisiert werden. Die schwach gelblichen Kristalle wäscht man mit Petroläther, trocknet über P_2O_5 und bewahrt sie in Schliffstopfenflaschen im Kühlschrank auf.

Schwach gelbe Blättchen, die sich auch bei $0^\circ C$ in zugeschmolzenen Ampullen bald rötlich verfärben.

Ausbeute: 19.1 g (36 % d.Th.)

Schmp. $68 - 69^\circ C$

$C_{11}H_8Cl_2O$ (267.2) Ber. C 62.94 H 4.53 Cl 26.54
Gef. C 62.84 H 4.79 Cl 26.67

IR (Nujol): 1015 cm^{-1} (Aether; Aldehydbande bei 1680 cm^{-1} verschwunden).

3. Tolane (p-R-C₆H₄-C-C-C₆H₄-R-p')

p.p'-Dibrombenzil-dihydrazon

18.4 g (0.05 Mol) p.p'-Dibrombenzil, 7.5 ml 80-proz. Hydrazinhydrat und 150 ml Dioxan werden 60 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende, langsam kristallisierende Rückstand wird mit Aethanol verrieben, abgesaugt, mit Aethanol gewaschen und getrocknet. Das Produkt kann aus Aethanol umkristallisiert werden. Gelbliches Pulver.

Ausbeute: 17.2 g (87 % d.Th.)

Schmp. $130 - 132^\circ C$

$C_{14}H_{12}Br_2N_4$ (396.1)	Ber. C 42.45	H 3.05	N 14.15
	Gef. C 42.61	H 2.99	N 14.34

p.p'-Dibrom-tolan

16.0 g (0.04 Mol) p.p'-Dibrombenzil-dihydrazon werden in 60 ml Benzol suspendiert und 20 g gelbes Quecksilberoxid portionsweise zugegeben. Nach dem Ende der Reaktion dekantiert man und extrahiert den Rückstand dreimal mit je 50 ml heißem Benzol. Die getrockneten und filtrierten Benzolextrakte werden eingeeengt und das ausgeschiedene Rohprodukt aus 75 ml Dioxan umkristallisiert.

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach H.J.BARBER und R.SLAC (25) hergestellten Produkt zeigte keine Depression.

Ausbeute: 9.0 g (67 % d.Th.)

Schmp. 182 - 185°C

Tolan-p.p'-dicarbonsäure

3.4 g (0.01 Mol) p.p'-Dibrom-tolan werden unter leichtem Erwärmen in 125 ml absol. Dioxan gelöst, auf 35°C gekühlt und bei dieser Temperatur unter Stickstoffatmosphäre bei gutem Rühren 0.02 Mol n-Butyl-lithium (ätherische Lösung) innerhalb von 10 Min. zugetropft. Danach wird die Mischung in Trockeneis/Aether (absol.) gegossen, nach 10 Min. Wasser dazugegeben und die wäßrige Phase mit Salzsäure angesäuert. Das hierbei ausfallende Rohprodukt (2.5 g; 94 % d.Th.) wird aus ca. 100 ml N.N-Dimethylformamid umkristallisiert. Rein weißes Pulver.

Ausbeute: 1.5 g (56 % d.Th.)

Schmp. 398 - 402°C

$C_{16}H_{10}O_4$ (266.2)	Ber. C 72.18	H 3.79
	Gef. C 72.21	H 3.85

$\lambda_{\max}$ (KOH): 228 (3.59) 300 (4.64) 318 (4.56)

IR (KBr): 2630 und 2510 cm^{-1} (OH-Valenz), 1670 cm^{-1} (COOH)

In der Mutterlauge wurde eine Säure gefunden, die im Gegensatz zur Tolan-p.p'-dicarbonsäure in Aethanol und anderen

Lösungsmitteln leicht löslich ist. Trotz der großen Löslichkeitsunterschiede läßt sich die Substanz nur schwierig von der Dicarbonsäure befreien.

Massenspektrum: $m/e = 266$ (14 %, $C_{12}H_{10}O_4$ = Tolandicarbon-säure), 223 (40%), 222 (100 %, $C_{15}H_{10}O_2 = M^+$), 205 (56 %, $M^+ - OH$), 177 (22 %, $M^+ - CO_2 - H$), 176 (44 %, $M^+ - CO_2 - 2 H$).

Das NMR-Spektrum in DMSO zeigte zwei Dubletts (4 H), kongruent mit dem Spektrum der Tolan-p.p'-dicarbonsäure, daneben noch ein Multiplett (5 H) bei $\delta = 7.50$ ppm.

Titration mit NaOH in 50-proz. Methanol ergab ein Äquivalentgewicht von 226.

Gef. C 80.91 H 4.74

Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig
212 - 224°C.

IR (KBr): 1690 cm^{-1} (COOH)

Tolan-p-carbonsäure (24)

Schmp. 223°C (Eisessig)

$C_{15}H_{10}O_2$ (222.2) Ber. C 81.06 H 4.54

Tolan-p.p'-dicarbonsäure-dimethylester

2.7 g (0.01 Mol) feingepulverte Tolan-p.p'-dicarbonsäure wurden in 75 ml einer Methanol-Wasser-Mischung (9 + 1) suspendiert und mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung eine Stunde gerührt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde aus Benzol umkristallisiert. Farblose Blättchen.

Ausbeute: 2.3 g (77 % d.Th.)

Schmp. 226 - 227°C

$C_{18}H_{14}O_4$ (294.3) Ber. C 73.46 H 4.80

Gef. C 73.70 H 4.91

Molmasse (kryoskopisch in Benzol) : 294.1

$\lambda_{\max}$ (Aethanol): 304 (4.65) 324 (4.60)

IR (KBr): 2915 cm^{-1} (CH_3), 1703 cm^{-1} (Ästercarbonyl)

Tolan-p.p'-dicarbonsäure-dichlorid

2.7 g (0.01 Mol) Tolan-p.p'-dicarbonsäure, 10 ml Thionyl-

chlorid und einige Tropfen N.N-Dimethylformamid wurden 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, dann überschüssiges Thionylchlorid i.Vak. abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Li-groin umkristallisiert. Gelbe, körnige Kristalle.

Ausbeute: 2.7 g (88 % d.Th.)

Schmp. 143 - 146°C

$C_{16}H_8Cl_2O_2$ (303.1) Ber. Cl 23.39

Gef. Cl 24.04

1.1-Di-(p-benzoxypyphenyl)-2.2-dichloräthylen

14.1 g (0.05 Mol) 1.1-Di-(p-hydroxyphenyl)-2.2-dichloräthylen wurden nach der bei p-Benzoxo-benzaldehyd gegebenen Vorschrift (vgl. S.71) benzyliert.

Ausbeute 16.8 g ((73 % d.Th.).

Das Produkt wird aus Aethanol umkristallisiert. Schwachgelbe Kristalle.

Schmp. 117 -118°C

$C_{26}H_{22}Cl_2O_2$ (461.4) Ber. C 72.89 H 4.81 Cl 15.37

Gef. C 72.93 H 4.57 Cl 15.64

IR (KBr): 2860 cm^{-1} ($-CH_2-$), 1005 cm^{-1} (Aether)

Man tropfte 1 g dieser Substanz in gesättigter ätherischer Lösung zu einer Kaliumamidlösung aus 1 g Kalium und 100 ml flüssigem Ammoniak mit katalytischen Eisenmengen und ließ 20 Stdn. einwirken. Der nach dem Aufnehmen mit Wasser und Abstumpfen mit Salzsäure gebildete Niederschlag lieferte nach mehrfachem Umkristallisieren aus Aethanol und Toluol ein weißes Pulver, das sich bei 177°C zu zersetzen begann. Im Dünnschichtchromatogramm ließen sich drei Substanzen erkennen. Im Massenspektrum zeigten sich drei Peaks bei $m/e = 386$ (63 %), 390 (47 %) und 394 (31 %). Durch Herabsetzen der Ionisierungsenergie von 70 auf 8 eV (bei der kaum noch Fragmentierung vorkommt) ließ sich zeigen, daß es sich um Molekülonen handelte. Der stärkste Peak im 70 eV-Spektrum lag bei $m/e = 91$ (100 %).

Ähnlich verlief ein Versuch mit Natriumamidlösung in flüs-

sigem Ammoniak.

p.p'-Dibenzoxy-benzil-dihydrazon

Tiefschmelzende Form: 211 g (0.5 Mol) p.p'-Dibenzoxy-benzil, 125 ml 80-proz. Hydrazinhydrat und ca. 1 l Dioxan werden etwa vier Wochen am Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Aethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 161 g (72 % d.Th.)

Eine analytische Probe wurde noch zweimal aus Benzol umkristallisiert. Schwachgelbes Pulver

Schmp. 150.5 - 151°C

$C_{28}H_{26}N_4O_2$ (450.5)	Ber. C 74.64	H 5.82	N 12.44
	Gef. C 74.89	H 5.94	N 12.42

Molmasse (massenspektrometrisch): 450.5

$\lambda_{\max}$ (Dioxan): 279 (4.66)

IR (KBr): 3385 cm^{-1} (NH-stretch, asym.), 3285 cm^{-1} (NH-stretch, sym.), 3220 cm^{-1} (NH-stretch, verbrückt), 1586 cm^{-1} (C=N-Valenz).

NMR (DMSO- d_6 , 100°C): = 6.36 ppm (breites Singlett, 4 H)
DC (Benzol/Dioxan/Eisessig 45 + 13 + 2) R_f = 0.89

Hochschmelzende Form: Beim Umkristallisieren der rohen tiefschmelzenden Modifikation blieben 2.9 g eines benzol- und äthanolunlöslichen weißen Pulvers zurück (1.8 % der Gesamtmenge), das aus Dioxan umkristallisiert werden konnte. Farblose Blättchen. Das säure- und laugeunlösliche Produkt ließ sich mit Quecksilberoxid nicht zum entsprechenden Tolan oxydieren.

Schmp. 194 - 195°C

$C_{28}H_{26}N_4O_2$ (450.5)	Ber. C 74.64	H 5.82	N 12.44
	Gef. C 74.76	H 6.03	N 12.53

Molmasse (massenspektrometrisch): 450.5

$\lambda_{\max}$ (Dioxan): 231 (4.59) 272 (4.37)

IR (KBr): 3392 cm^{-1} (NH-stretch, asym.), 3270 cm^{-1} (NH-stretch, sym.), 1573 cm^{-1} (C=N-Valenz)

NMR (DMSO- d_6 , 100°C): δ = 5.7 ppm (Singlett.)

DC (Benzol/Dioxan/Eisessig 45 + 13 + 2) R_f = 0.63

p.p'-Dibenzoxy-tolan

135 g (0.3 Mol) p.p'-Dibenzoxy-benzil-dihydrazon (tief-schmelzende Form) werden in ca. 1.3 l erwärmtem Benzol gelöst und portionsweise mit 160 g gelbem Quecksilberoxid versetzt. Man hält 3 Stdn. in schwachem Sieden, dekantiert und extrahiert den Bodensatz zweimal mit heißem Benzol. Die sich ausscheidenden bräunlichen Kristalle werden aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 84.4 g (72 % d.Th.)

Zur Analyse wird noch mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Farblose Blättchen.

Schmp. 182 - 183.5°C

$C_{28}H_{22}O_2$ (390.5) Ber. C 86.12 H 5.68

Gef. C 86.12 H 5.73

IR (KBr): 2865 cm^{-1} ($-CH_2-$), 1007 cm^{-1} (Aether)

4. Triphenyl-cyclopropenylium-Salze

Allgemeine Vorschrift: 0.005 Mol des entsprechenden Tolans wurden in ca. 50 ml absol. Benzol gelöst oder aufgeschlämmt, 2.7 g (0.024 Mol) Kalium-tert.-butylat eingetragen und bei kräftigem Rühren 0.012 Mol des entsprechenden Benzalchlorids (feste Benzalchloride in wenig absol. Benzol gelöst) unter Stickstoffatmosphäre dazugetropft. Die Carbenkomponenten befanden sich in 2.4-fachem Ueberschuß.

Nachdem man 3 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erwärmt hatte, wurde die abgekühlte Mischung mit ca. 100 ml Wasser geschüttelt und die wäßrige Phase dreimal mit Benzol und Aether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend die entsprechenden Säuren zugegeben. Zur Darstellung der Bromide diente

eine mit absol. Aether verdünnte Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig, während die Perchlorate mit einer (inhomogenen) Mischung von 72-proz. Perchlorsäure und Aether ausgefällt wurden.

Die Perchlorate ließen sich in allen Fällen besser reinigen, während viele Bromide nicht analysenrein erhalten werden konnten.

Die Niederschläge wurden abzentrifugiert, mit absol. Aether gewaschen und im Vakuum über Kaliumhydroxid getrocknet. Die in diesem Stadium bestimmten Rohausbeuten sind unten bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

Die weitere Reinigung erfolgte bei den leichtlöslichen Salzen durch Umfällen aus Methanol/Aether, bei den übrigen durch Umkristallisieren aus Methanol, Aethanol, Aceton oder Acetonitril.

Die Zersetzungspunkte sind oft nicht sehr gut definiert. Manche Perchlorate verpuffen nur schwach, andere explodieren mit solcher Brisanz, daß die Schmelzpunktskapillare staubfein pulverisiert wurde. Es sind jeweils die höchsten beobachteten Explosionstemperaturen angegeben.

1-p-Methylphenyl-2.3-diphenyl-cyclopropenylium-perchlorat
[Me1)ClO₄]

Ausbeute: 0.91 g (47 % d.Th.)

Aus 130 ml Aethanol hellgelbe Kristalle.

Schmp. 202°C (Expl.)

C₂₂H₁₇ClO₄ (380.8) Ber. C 69.38 H 4.50

Gef. C 69.77 H 4.66

1.2-Di-p-methylphenyl-3-phenyl-cyclopropenylium-perchlorat
[Me2)ClO₄]

Ausbeute: 1.00 g (51 % d.Th.)

Aus 100 ml Aethanol mit wenig Aktivkohle schwachgelbe Kristalle.

Schmp. 202°C (Verpuffung)

C_2, H_1, ClO_4 (394.8)	Ber. C	69.96	H	4.85
	Gef. C	70.24	H	4.94
		70.18		4.65

1.2.3-Tri-p-methylphenyl-cyclopropenylium-perchlorat

[Me3)ClO₄]

Ausbeute: 1.07 g (52 % d.Th.)

Aus 500 ml Aethanol umkristallisiert lange dunkelgelbe Nadeln.

Schmp. 233°C (Expl.)

C_2, H_2, ClO_4 (408.9)	Ber. C	70.50	H	5.18
	Gef. C	70.63	H	5.06

1-p-Chlorphenyl-2.3-diphenyl-cyclopropenylium-perchlorat

[Cl 1)ClO₄]

Ausbeute: 0.93 g (46 % d.Th.)

Aus 130 ml Aethanol umkristallisiert hellgelbe Kristalle.

Schmp. 196°C (Expl.)

$C_2, H_4, Cl_2 O_4$ (401.2)	Ber. C	62.86	H	3.52	Cl	17.67
	Gef. C	63.03	H	3.41	Cl	17.88

1.2-Di-p-chlorphenyl-3-phenyl-cyclopropenylium-perchlorat

[Cl2)ClO₄]

Ausbeute: 0.80 g (37% d.Th.)

Aus Methanol umkristallisiert schwachgelbe Kristalle.

Schmp. 207°C (Expl.)

$C_2, H_3, Cl_3 O_4$ (435.7)	Ber. C	57.89	H	3.01	Cl	24.42
	Gef. C	57.92	H	2.90	Cl	24.47

1.2.3-Tri-p-chlorphenyl-cyclopropenylium-perchlorat

[Cl3)ClO₄]

Ausbeute: 1.15 g (49 % d.Th.)

Aus Acetonitril schwachgelbes Pulver.

Schmp. 201°C (Expl.)

$C_2, H_2, Cl_4 O_4$ (470.1)	Ber. C	53.65	H	2.57	Cl	30.17
	Gef. C	53.73	H	2.38	Cl	30.39

1-p-Bromphenyl-2.3-diphenyl-cyclopropenylium-perchlorat
[Br 1)ClO₄]

Ausbeute: 1.0 g (45 % d. Th.)

Aus Methanol/Aether weiße Kristalle.

Schmp. 192°C (Verpuffung)

C₂₁H₁₄BrClO₄ (445.7)

Ber. C 56.59	H 3.17	Br 17.93	Cl 7.96
--------------	--------	----------	---------

Gef. C 56.75	H 3.37	Br 17.75	Cl 8.08
--------------	--------	----------	---------

1.2-Di-p-bromphenyl-3-phenyl-cyclopropenylium-perchlorat
[Br2)ClO₄]

Ausbeute: 2.25 g (86 % d.Th.)

Umkristallisiert aus Acetonitril. Hellgelbe Kristalle.

Schmp. 221°C (Expl.)

C₂₄H₁₄Br₂ClO₄ (524.6)

Ber. C 48.08	H 2.50	Br 30.47	Cl 6.76
--------------	--------	----------	---------

Gef. C 48.41	H 2.39	Br 30.49	Cl 6.95
--------------	--------	----------	---------

1.2.3-Tri-p-bromphenyl-cyclopropenylium-perchlorat
[Br3)ClO₄]

Ausbeute: 1.82 g (60 % d.Th.)

Aus 600 ml Methanol kristallisierten Körner von sand-artigem Aussehen.

Schmp. 232°C (Expl.)

C₂₇H₁₂Br₃ClO₄ (603.5)

Ber. C 41.79	H 2.00	Br 39.73	Cl 5.88
--------------	--------	----------	---------

Gef. C 41.68	H 1.98	Br 39.56	Cl 6.09
--------------	--------	----------	---------

1.2-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-cyclopropenylium-
perchlorat [NMe2)ClO₄]

Ausbeute: 1.43 g (63 % d.Th.)

Aus 200 ml Aceton umkristallisiert dunkelgelbe Kristalle.

Schmp. 254°C (Zers.)

C₂₅H₂₅ClN₂O₄ (452.9)

Ber. C 66.29	H 5.56	Cl 7.83	N 6.19
--------------	--------	---------	--------

Gef. C 66.12	H 5.64	Cl 7.59	N 6.07
--------------	--------	---------	--------

1.2-Di-p-benzoxypyphenyl-3-phenyl-cyclopropenylium-perchlorat
[OBz2)ClO₄]

Ausbeute: 1.23 g (55 % d. Th.)

Aus Methanol schmutzigweiße Kristalle.

Schmp. 182°C (Zers.)

C₂₇H₂₇ClO₆ (579.0) Ber. C 72.60 H 4.70

Gef. C 72.87 H 4.70

1.2.3-Tri-p-benzoxypyphenyl-cyclopropenylium-perchlorat
[OBz3)ClO₄]

Ausbeute: 1.43 g (43 % d. Th.)

Aus 700 ml Methanol umkristallisiert gelbliche Nadeln.

Schmp. 217°C (Zers.)

C₄₂H₃₃ClO₇ (685.1) Ber. C 73.62 H 4.86

Gef. C 73.86 H 4.77

1-p-Cyanophenyl-2.3-diphenyl-cyclopropenylium-perchlorat
[CN 1)ClO₄]

Ausbeute an Reinprodukt: 0.03 g (1.4 % d.Th.)

Aus Methanol umkristallisiert gelbliche Kristalle.

Schmp. 193°C (Expl.)

C₂₂H₁₄ClNO₄ (391.8) Ber. C 67.44 H 3.60 N 3.58

Gef. C 67.41 H 3.46 N 3.58

1.2-Di-p-hydroxyphenyl-3-phenyl-cyclopropenylium-bromid
[OH2)Br]

5.6 g (0.01 Mol) rohes 1.2-Di-p-benzoxypyphenyl-3-phenyl-cyclopropenyliumbromid (Zers. 116-128°C) wurden mit ca. 200 ml Bromwasserstofflösung in Eisessig (36-proz.) unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei trat keine vollständige Lösung ein. Das Gemisch wurde am Rotationsverdampfer im Vakuum zur Trockene gebracht und der Rückstand zuerst zweimal mit Methanol, dann noch viermal mit Methanol/Aether gewaschen.

Ausbeute: 3.0 g (83 % d.Th.) Nach Dünnschichtchromatogramm frei von der Benzylverbindung.

Schmp. 314-317°C (Zers.)

$C_{21}H_{15}BrO_2$ (379.2)

Ber. C 66.50 H 3.99 Br 21.07

Nicht analysenrein erhalten.

1.2-Di-p-hydroxyphenyl-3-phenylcyclopropenylium-perchlorat
[OH₂)ClO₄]

5.6 g (0.01 Mol) rohes 1.2-Di-p-benzoxypyphenyl-3-phenyl-cyclopropenylium-bromid, 175 ml Eisessig und 15 ml 72-proz. Ueberschlorsäure wurden auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung erwärmt. 20 Min. danach trat wieder Ausfällung ein. Die Mutterlauge wurde bei 50°C Badtemperatur am Rotationsverdampfer im Vakuum auf 1/3 ihres Volumens eingeengt und der Niederschlag zusammen mit der ersten Ausfällung zweimal mit Eisessig und zweimal mit Aether gewaschen.

Ausbeute: 3.0 g (76 % d.Th.) dünnschichtchromatographisch reines Produkt.

Es wurde einmal aus ca. 35 ml Methanol umkristallisiert. Weiße Kristalle, die sich schnell gelblich färben.

Schmp. 272°C (Verpuffung)

$C_{21}H_{15}ClO_6$ (398.8)

Ber. C 63.24 H 3.79

Gef. C 63.77 H 4.18

1.2.3-Tri-p-hydroxyphenyl-cyclopropenylium-bromid
[OH₃)Br]

Die Substanz wurde analog zur Dihydroxyverbindung durch Debenzylierung von rohem 1.2.3-Tri-p-benzoxypyphenyl-cyclopropenylium-bromid (Zers. 175-180°C) gewonnen.

Ausbeute: 78 % d.Th.
Methanol).

(nach Umkristallisieren aus

Gelbliche, verfilzte Nadeln.

Die Zersetzung beginnt ab 315°C, ein Schmelzen ist bis 435°C nicht zu beobachten.

$C_{21}H_{15}BrO_3$ (395.2)

Ber. C 63.61

H 3.83

Br 20.22

Gef. C 63.92

H 3.94

Br 20.32

1.2.3-Tri-p-hydroxyphenyl-cyclopropenylum-perchlorat
[OH₃)ClO₄]

Darstellung analog zur Dihydroxyverbindung aus dem rohen Tribenzyläther (Bromid).

Ausbeute: 53 % d. Th.

Die Substanz wurde aus Methanol/Aether umgefällt und anschließend aus Acetonitril unter Zusatz von einem Tropfen Perchlorsäure umkristallisiert. Hellockerfarbene Kristalle.

Schmp. 300°C (Verpuffung)

C ₂₁ H ₁₅ ClO ₇	(414.8)	Ber. C 60.80	H 3.65
		Gef. C 60.74	H 3.56

1.2-Di-p-hydroxyphenyl-3-cyclohexadien-(2',5')-on(4')-
cyclopropen

0.2 g (0.5 mMol) Tri-p-hydroxyphenyl-cyclopropenylum-bromid wurden in 20 ml warmem Methanol gelöst und 0.1 ml (0.7 mMol) Triäthylamin zugefügt. Die sofort ausfallenden gelben Flocken werden abzentrifugiert und mehrfach mit Methanol, Wasser, Methanol und Aether gewaschen.

Ausbeute: Quantitativ

Kanariengelbes Pulver

Zersetzung ab 345°C ohne zu schmelzen. Bei 460°C ist die Substanz verkohlt.

C ₂₁ H ₁₄ O ₃	(314.3)	Ber. C 80.24	H 4.49
		Gef. C 80.04	H 4.41

IR (KBr): 1835 und 1600 cm⁻¹ (Chinocyclopropen (20)),
1385, 1293, 1163 cm⁻¹.

5. 1.2-Diaryl-cyclopropenone

1.2-Di-p-benzoxypyphenyl-cyclopropenon

9.75 g (0.025 Mol) Di-p-benzoxytolan und 12.9 g (0.115 Mol) Kalium-tert.-butylat wurden in 0.5 l absol. Benzol suspendiert.

Unter Eiskühlung und Rühren gab man innerhalb einer Stunde 12.6 g (0.05 Mol) frisch über P_4O_{10} destilliertes Bromoform dazu und rührte noch zwei Std. bei Zimmertemperatur. Dann wurde die Mischung in Wasser gegeben, zweimal mit Benzol extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter Kühlung mit einer Ätherverdünnten Bromwasserstoff-Eisessiglösung versetzt.

Nach 1/2 Std. wurden die grauen Kristalle des 1.2-Di-p-benzoxypyhenyl-3-hydroxy-cyclopropenylum-bromids abgesaugt, zur Entfernung des restlichen Tolans mit 250 ml Benzol und wenig HBr schwach erwärmt und erneut abgesaugt.

Ausbeute: 2.5 g (20 % d. Th.)

Schmp. 137-140°C

Das Bromid spaltet bei dem Versuch, es aus Dioxan oder Methanol (mit etwas HBr) umzukristallisieren, Bromwasserstoff ab und geht in das Cyclopropenon über. Die gleiche Erscheinung tritt beim Chromatographieren auf.

Das rohe Bromid wird aus 0.6 l Methanol umkristallisiert und das dabei entstandene Cyclopropenon mit Aether gewaschen.

Ausbeute: 1.24 g (60 % d. Th., bezogen auf das Bromid)

Schmp. 198-200°C (Zers.)

Zur Analyse wurde das Produkt in Dichlormethanolösung mit HBr erneut in das Bromid umgewandelt.

Schmp. 162-164°C (Zers.)

Nach Trocknung bei 40°C über P_4O_{10} enthielt das Salz vermutlich noch Kristallwasser, wie die Analysenwerte zeigen.

$C_2H_2BrO_3$ (499.4)	Ber. C 69.74	H 4.64	Br 16.00
$C_2H_2BrO_3 \cdot 2 H_2O$ (535.4)			
	Ber. C 65.05	H 5.08	Br 14.93
	Gef. C 65.40	H 4.72	Br 15.00

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol (wobei sich wiederum das Cyclopropenon bildete) hinterblieben farblose, quadratische Kristalle.

Schmp. 199.5-201.5°C (Zers.)

$C_2, H_{2.2} O_3$ (418.5) Ber. C 83.23 H 5.30
Gef. C 83.61 H 5.74
IR (KBr): 1830 und 1630 cm^{-1} (Cyclopropenon)

1.2-Di-p-benzoxypyphenyl-3.3-dichlor-cyclopropen

Das rohe 1.2-Di-p-benzoxypyphenyl-cyclopropenon wurde in Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung mit einem großen Ueberschuß Oxalylchlorid (in Dichlormethan) versetzt. Nach 30 Min. wurde das Eisbad entfernt und nach weiteren 20 Min. die Lösung am Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wurde über $P_4 O_{10}$ getrocknet. Fast farblose Nadeln.

Schmp. 147-160°C (Zers.)

$C_{22} H_{22} Cl_2 O_2$ (473.4) Ber. Cl 14.98
Gef. Cl 12.7

1.2-Di-p-hydroxyphenyl-cyclopropenon

0.84 g (0.002 Mol) 1.2-Di-p-benzoxypyphenyl-cyclopropenon wurden mit 50 ml Bromwasserstoff in Eisessig (36-proz.) 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, das Reagenz am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit Sodalösung extrahiert, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Der abzentrifugierte Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0.47 g (99 % d. Th.)

Das rohe Keton wurde aus 25 ml Methanol umkristallisiert. Grauweiße Nadeln, die sich ab 250°C zersetzten ohne zu schmelzen.

$C_{15} H_{10} O_3$ (238.2) Ber. C 75.62 H 4.23
Gef. C 75.41 H 4.28

DC (Benzol/Methanol 4 + 1) $R_f = 0.39$

IR (KBr): 3180 cm^{-1} (OH, assoziiert), 1855 und 1610 cm^{-1} (Cyclopropenon), 1375 cm^{-1} (OH, phenolisch) 837 cm^{-1} (Benzol, p-disubstituiert).

λ_{max} (Puffer pH 11 + Methanol): 293; 374.

6. Herstellung der Meßlösungen für die spektrophotometrische pK-Wert-Bestimmung

Kationen-Stammlösung: 2 - 3 mg des TPC-Perchlorats (ca. $5 \cdot 10^{-6}$ Mol) wurden in einen 25-ml-Meßkolben eingewogen und mit 95-proz. Aethanol (Uvasol; MERCK) aufgefüllt.

Grundlösung I: 1 N NaOH (mit tridestilliertem Wasser bereitet).

Grundlösung II: 35 ml 85-proz. H_3PO_4 (p.a.) wurden mit tridestilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung wurden mit 1 N NaOH gegen Phenolphthalein auf gerade verschwindenden rosa Farbton eingestellt.

Grundlösung III: Mit 70 g Citronensäure (nach Sörensen) im Liter wie Lösung II bereitet und eingestellt.

Puffer-Stammlösung: Die Mengen an Grundlösung II und III, die genau 100 ml 1 N NaOH äquivalent waren, sowie 343.0 ml 1 N NaOH und 3.54 g kristallisierte Porsäure (p.a.) wurden mit tridestilliertem Wasser zu 1 Liter aufgefüllt.

Pufferkomponente A: 300 ml Puffer-Stammlösung, 237 ml 95-proz. Aethanol und 363 ml tridestilliertes Wasser wurden vermischt. Diese Lösung befand sich CO_2 -geschützt in einer automatischen Burette.

Pufferkomponente B: 0.2 N HCl.

Pufferlösung: 30,0 ml Pufferkomponente A und b ml Pufferkomponente B wurden in einem 50-ml-Meßkolben mit tridestilliertem Wasser aufgefüllt. Diese Lösung enthielt 15 Vol.-% Aethanol. b ist der in der folgenden Tabelle angegebene Zusatz an 0.2 N HCl, der den gewünschten pH-Wert einstellt.

Tabelle 12

Volumen (b ml) der Pufferkomponente B, mit dem ein bestimmter pH-Wert eingestellt wird.

pH	b	pH	b	pH	b
2.0	18.33	6.0	9.86	10.0	4.48
2	16.97	2	9.53	2	4.25
4	15.97	4	9.19	4	4.09
6	15.20	6	8.84	6	3.99
8	14.62	8	8.48	8	3.85
3.0	14.13	7.0	8.17	11.0	3.63
2	13.74	2	7.87	2	3.30
4	13.43	4	7.59	4	2.81
6	13.17	6	7.36	6	2.10
8	12.87	8	7.17	8	1.18
4.0	12.63	8.0	7.01	12.0	0.10
2	12.37	2	6.87		
4	12.09	4	6.73		
6	11.82	6	6.53		
8	11.56	8	6.23		
5.0	11.30	9.0	5.94		
2	11.02	2	5.60		
4	10.74	4	5.28		
6	10.45	6	4.99		
8	10.16	8	4.71		

Meßlösung: In einem 10-ml-Meßkolben wurde 1 ml Kationen-Stammlösung mit der gewünschten Pufferlösung aufgefüllt. Diese Lösung enthielt 23 Vol.-% Äthanol.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte die Synthese und Untersuchung von p-substituierten Triphenyl-cyclopropenylm-Kationen zum Ziel.

Als Synthesevorstufen wurden elf neue Verbindungen (Benzalchloride, Benzildihydrazone, Tolane und Cyclopropenone) dargestellt.

Dabei konnte an dem hier synthetisierten Di-benzoxy-benzildihydrazon ein Fall von syn-anti-Isomerie aufgefunden werden, für den in dieser Verbindungsklasse bisher noch kein Beispiel beschrieben worden war. Eine Zuordnung der Isomeren wurde vor allem auf Grund spektroskopischer Untersuchungen getroffen.

Im weiteren Verlauf gelang die Darstellung von fünfzehn bisher unbekannten cyan-, halogen-, methyl-, benzoxy-, hydroxy- und dimethylamino-substituierten TPC-Kationen. Unter ihnen befinden sich die Dreiringanaloga von Benzaurin, Aurin und Malachitgrün.

Die Struktur der neuen Verbindungen wurde durch Elementaranalysen, chemische Umsetzungen, $^1\text{H-NMR}$ -, Ultrarot-, Massen- oder Elektronenspektroskopie gesichert. Die Spektren der TPC-Verbindungen werden diskutiert.

Die Kernresonanzuntersuchungen zeigen, daß durch Elektronendonatoren die positive Ladung im aromatischen Dreiring vermindert wird. Die Stärke des Elektronentransfers, der nur bei Substitution durch Dimethylaminogruppen bedeutend ist, kann durch die HAMMETT-Beziehung abgeschätzt werden.

An allen TPC-Verbindungen wurden pK-Wert -Bestimmungen durchgeführt. Sie bestätigen, daß die Stabilität der Kationen mit steigendem Donatoreffekt der Substituenten gemäß der HAMMETT-Beziehung zunimmt.

Die pK -Werte wurden mit den nach der einfachen HÜCKEL-Methode berechneten Delokalisierungsenergien korreliert. Es ergab sich eine lineare Beziehung zwischen den beiden Größen.

Eine "linear free energy relationship" läßt sich demnach sowohl mit der HAMMETT-Konstanten als auch mit den nach HÜCKEL berechneten Delokalisierungsenergien herstellen und führt zu übereinstimmenden Aussagen. Damit erhält die zunächst nur empirisch begründete Anwendung des HAMMETTschen Konzepts auf das vorliegende Problem der Cyclopropenyl- Cyclopropenol-Gleichgewichte eine theoretisch fundiertere Erklärung. Sie besagt, daß hier die σ -Konstanten das Ausmaß der durch Substituenteneinflüsse bewirkten Änderung der Delokalisierungsenergie bei der Säure-Base-Reaktion richtig angeben und daß andere Faktoren entweder irrelevant sind oder sich kompensieren. Es wurde gezeigt, daß die Präzision von Voraussagen wesentlich von der Wahl der substituentenabhängigen Parameter beeinflußt wird.

Für die Säure-Base-Reaktion wurde eine HAMMETT-Reaktionskonstante $\rho = -4.9$ gefunden. Die Auswertung analoger Gleichgewichtsmessungen an Aryl-tropylium-Verbindungen und in der Triphenylmethyl-Reihe ergab, daß der Reaktionsort in allen Fällen eine vergleichbare Empfindlichkeit gegenüber Elektrophileneinflüssen aufweist.

Ferner wurde der Versuch unternommen, auch spektrale Daten durch HMO-Berechnungen zu deuten.

Mit zwei Ausnahmen war das mit befriedigender Genauigkeit möglich.

Durch Deprotonierung des tri-hydroxy-substituierten TFC-Kations konnte das Di-hydroxyphenyl-chino-cyclopropen gewonnen werden. Es repräsentiert vermutlich den interessanten Fall eines polymeren charge transfer-Komplexes, bei dem Donor- und Acceptorfunktion im gleichen Molekül vertreten sind.

Die hydroxysubstituierten TFC-Verbindungen sollten für ESR-spektroskopische Studien von besonderem Interesse sein.

7 L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- (1) E.HÜCKEL, Z. Physik 70, 204 (1931)
- (2) F.BLOCH, Z. Physik 52, 555 (1928)
- (3) E.HÜCKEL, Z. Elektrochemie 43, 752 und 827 (1937)
- (4) J.D.ROBERTS, A.STREITWIESER jr., C.M.REGAN,
J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 (1952)
- (5) W.v.E.DOERING, L.H.KNOX, J. Amer. chem. Soc. 76, 3203
(1954)
- (6) R.BRESLOW, J. Amer. chem. Soc. 79, 5318 (1957)
- (7) R.BRESLOW, J.T.GROVES, G.RYAN, J. Amer. chem. Soc.
89, 5048 (1967)
- (8) M.SUNDARALINGAM, L.H.JENSEN, J. Amer. chem. Soc. 85,
3302 (1963) und 88, 198 (1966)
- (9) K.B.WIBERG, B.J.NIST, J. Amer. chem. Soc. 83, 1226 (1961)
- (10) H.SPIESECKE, W.G.SCHNEIDER, Tetrahedron Letters 1961,
468; T.SCHAEFER, W.G.SCHNEIDER, Canad. J. Chem. 41
966 (1963)
- (11) R.BRESLOW, H.W.CHANG, J.Amer.chem.Soc., 83, 2367 (1961)
- (12) A.S.KENDE, J.Amer.chem.Soc., 85, 1883 (1963)
- (13) B.FÖHLISCH, P.BÜRGLE, Tetrahedron Letters 1965, 2661
- (14) W.BROSER, Z. Naturforsch. 10b, 350 (1955)
W.BROSER, W.HARRER, Z. Naturforsch. (b), im Druck.
- (15) A.H.GOMES de MESQUITA, C.H.MacGILLAVRY, K.ERIKS,
Acta Cryst. 18, 437 (1965)
- (16) C.JUTZ, F.VOITHENLEITNER, Chem. Ber. 97, 29 (1964)
- (17) S.W.TOBEY, R.WEST, J.Amer.chem.Soc., 88, 2478, 2481
(1966). R.WEST, S.W.TOBEY, ibid. 88, 2488 (1966)
- (18) I.A.DYAKONOV, M.I.KOMENDANTOV, Vestnik.Leningrad.Univ.
11, No.22, Ser.Fis.i.Khim. No.4, 166 (1956).
C.A. 52, 2762 (1958)
- (19) B.FÖHLISCH, P.BÜRGLE, Liebigs Ann.Chem., 701, 58 und
67, (1967)
- (20) R.WEST, D.C.ZECHER, J.Amer.chem.Soc., 89, 152, 153
(1967)
- (21) W.RICHTER, Ber.dtsch.chem.Ges., 34, 4293 (1901)
- (22) M.BROCKT, Diplomarbeit, FU Berlin, 1966

- (23) H.STAUDINGER, Ber.dtsch.chem.Ges., 42, 3976 (1909)
- (24) W.KIRMSE, Angew. Chemie, 77, 5 (1965)
- (25) H.J.BARBER, R.SLAC, J.chem.Soc.[London], 1944, 612
- (26) G.DREFAHL, G.PLÖTNER, Chem.Ber., 93, 990 (1960)
- (27) A.SCHÖNBERG, W.BLEYBERG, Ber.dtsch.chem.Ges., 55, 3755 (1922).
- (28) J.van ALPEN, Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 54, 443 (1935)
- (29) S.W.TOBEY, R.WEST, J.Amer.chem.Soc., 86, 4215 (1964)
- (30) T.EICHER, A.M.HANSEN, Chem. Ber., 102, 319 (1969)
- (31) D.C.ZECHER, Dissertation University of Wisconsin, 1967
Diss.Abstracts B 28,4, 4514-B (1968)
- (32) P.BUCK, Angew. Chemie, 81, 136 (1969)
- (33) R.BRESLOW, T.EICHER, A.KREBS, Ruth A.PETERSON, Judd
POSNER, J.Amer.chem.Soc., 87, 1320 (1965)
- (34) E.V.DEHMLow, Chem.Ber., 101, 422 (1968)
- (35) D.N.KURSANOV, M.E.VOLPIN, Yu.D.KORESHKOV, Journ.Gen.
Chem. of the USSR (russ.) (engl.Uebers.) 30, 2855 (1961)
- (36) P.SIEGLE, Diplomarbeit Freie Universität Berlin, 1965
- (37) A.KREBS, B.SCHRADER, F.HÖFLER, Tetrahedron Letters
1968, 5935
- (38) D.G.FARNUM, J.Amer.chem.Soc., 86, 934 (1964)
- (39) H.SUHR: "Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in
der organischen Chemie", Springer, Berlin 1965
- (40) R.BRESLOW, C.YUAN, J.Amer.chem.Soc., 80, 5991 (1958)
- (41) Vgl. dazu H.A.STAAB: "Einführung in die theoretische
organische Chemie", 4.Aufl., Verl.Chemie, Weinheim
1964. S. 330
- (42) T.TEORELL, E.STENHAGEN, Biochem.Z., 299, 417 (1939)
- (43) H.H.JAFFÉ, Chem.Reviews, 53, 191 (1953)
- (44) K.C.DENC, J.J.JARUZELSKI, A.SCHRIESHEIM, J.Amer.chem.
Soc., 77, 3044 (1955)
- (45) R.S.MULLIKEN, J.Amer.chem.Soc., 74, 811 (1952);
J.physic.Chem., 56, 201 (1952)
- (46) A.ZARADNIK, Fortschr.chem.Forsch., 10 (1), 1 (1968)
- (47) A.STREITWIESER jr.: "Molecular Orbital Theory for
Organic Chemists", Wiley, New York 1961 S. 135

- (48) E.HEILBRONNER, H.BOCK: "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Verl. Chemie, Weinheim 1968 S. 276
- (49) A.STREITWIESER jr., J.I.BRAUMAN, "Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations" Oxford, 1965. Vol. II, S. 985
- (50) M.J.S.DEWAR, J.Amer.chem.Soc., 74, 3345 (1952)
- (51) E.WOERNER, Ber.dtsch.chem.Ges., 29, 142 (1896)

Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Broser angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Broser, danke ich für die Ueberlassung des Themas, die wertvollen Hinweise im Verlauf der Arbeit und die mir großzügig zur Verfügung gestellten Mittel.

Herrn Dr. Kurreck bin ich für viele Ratschläge sehr verbunden.

Herrn Dr. T. Grunder und Herrn H.-J. Haink danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft, Frl. C. Gawe für ihre Mithilfe bei den Messungen.

Lebenslauf

Am 28. März 1935 wurde ich in Potsdam als Sohn des Regierungsekretärs Paul Brockt und seiner Ehefrau Frieda geb. Brauer geboren.

Die Reifeprüfung legte ich 1953 in Potsdam ab, die für das Studium an Hochschulen der Bundesrepublik erforderliche Ergänzungsprüfung 1956 in Westberlin.

Von 1956 - 1960 studierte ich an der Pädagogischen Hochschule in Berlin-Lankwitz. Nachdem ich dort das Staatsexamen abgelegt hatte, begann ich im Wintersemester 1960/61 mit dem Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Nach acht Semestern bestand ich die Diplomhauptprüfung und fertigte anschließend unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Broser meine Diplomarbeit an. Mit der vorliegenden Arbeit begann ich im Frühjahr 1966.

Seit dem 1.4. 1965 bin ich an der Pädagogischen Hochschule Berlin als Assistent tätig.

